FAZIESTYPEN DES POSIDONIENSCHIEFERS
(Toarcium, Süddeutschland)

Eine isotopengeologische, organisch-chemische und petrographische Studie

DISSERTATION
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

der Geowissenschaftlichen Fakultät
der Eberhard-Karls-Universität Tübingen

vorgelegt von
WOLFGANG KÜSPERT
aus
Mittenwald/Karw.

1983

UNIV.
LEIDEN

FAZIESTYPEN DES POSIDONIENSCHIEFERS
(Toarcium, Süddeutschland)

Eine isotopengeologische, organisch-chemische und petrographische Studie

DISSERTATION
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

der Geowissenschaftlichen Fakultät
der Eberhard-Karls-Universität Tübingen

vorgelegt von
WOLFGANG KÜSPERT
aus
Mittenwald/Karw.

1983

Tag der mündlichen Prüfung:	31. Oktober 1983
Dekan:	Prof.Dr. G.Kohlhepp
1. Berichterstatter:	Prof.Dr. H.Friedrichsen
2. Berichterstatter:	Prof.Dr. G.Einsele

Ein Quidam sagt: "Ich bin von keiner Schule!
Kein Meister lebt, mit dem ich buhle;
Auch bin ich weit davon entfernt,
Daß ich von Toten was gelernt."
Das heißt, wenn ich ihn recht verstand:
Ich bin ein Narr auf eigne Hand.

J.W.v.Goethe

ABSTRACT

In sections through the bituminous Lower Toarcian Posidonia Shales, carbonate and organic matter unexpectedly display parallel $\delta^{13}C$ variations with a magnitude of 4-6‰. Particularly prominent is a layer of unusually low $\delta^{13}C$, which can be traced from Southern Germany to Northeast England and Southern France. Stagnation-induced recycling of ^{13}C-depleted carbon from the oxidation of organic material is the proposed mechanism for the decrease in ^{13}C content. The $^{13}C/^{12}C$ ratio variations therefore point to pronounced changes in the oxygen level of the water column. Fauna and flora, fossil preservation, paleogeography, and certain sedimentological features support this interpretation and justify the distinction of three facies types, designated as A, B, and C.

Throughout the Swabian Posidonia Shales, more or less immature amorphous kerogen (type II) dictates the $\delta^{13}C$ value of the total organic matter. Although always much lower in $\delta^{13}C$ than comparable recent marine plankton, the bulk of the organic material (as well as the oil shale carbonate) is ultimately derived from "ordinary" phytoplankton which inhabited the oxygenated surface layer of the sea. Surprisingly, the concentration of the (most probably chlorophyll-born) isoprenoid hydrocarbons pristane and phytane correlates with the ^{13}C content of the bitumen. δD values of the organic matter and $\delta^{18}O$ values of carbonates indicate relative constancy of temperature and salinity during oil shale deposition.

Diagenetic processes have led to partial redistribution of carbon and oxygen isotopes within the sediment-pore water system. Limestones and calcareous concretions are impoverished in ^{13}C by variable degrees due to early cementation in the sulphate reduction zone. Some of them contain significant quantities of isotopically "light" carbon from the decay of sedimentary organic substances. Bituminous and adjacent non-bituminous rocks must have undergone large-scale oxygen isotope exchange between carbonate and ^{18}O-depleted meteoric formation waters during late-stage diagenesis. Most of the diagenetic calcites precipitated from local groundwater. Dolomitization of grey marls from the Lias delta and zeta shifted their isotope ratios only slightly towards lower values. In their $\delta^{13}C$ and $\delta^{18}O$ values, belemnite rostra are related to the isotopic composition of the host rock.

$\delta^{13}C$ data suggest some migration of the oil shale bitumen. During conversion into jet, driftwood has been heavily impregnated with lipid-rich humic substances from the surrounding sediment. The formation of the disseminated pyrite is discussed.

UNIV. LEIDEN GEOL.

KURZFASSUNG

In Profilen durch den bituminösen Posidonienschiefer des Unter-Toarcium zeigen Karbonat und organisches Material unerwarteterweise parallele $\delta^{13}C$-Variationen in der Größenordnung von 4-6‰. Besonders auffallend ist eine Schicht mit ungewöhnlich niedrigem $\delta^{13}C$, die von Süddeutschland bis nach Nordostengland und Südfrankreich durchverfolgt werden kann. Stagnationsbedingtes Recycling von ^{13}C-verarmtem Kohlenstoff aus der Oxidation organischer Substanz wird als Mechanismus für die Abnahme des ^{13}C-Gehalts vorgeschlagen. Die Variationen im $^{13}C/^{12}C$-Verhältnis deuten somit auf ausgeprägte Veränderungen des Sauerstoffgehalts der Wassersäule hin. Fauna und Flora, Fossilerhaltung, Paläogeographie und gewisse sedimentologische Anzeichen stützen diese Interpretation und rechtfertigen die Unterscheidung von drei Faziestypen, die mit A, B und C bezeichnet werden.

Im schwäbischen Posidonienschiefer bestimmt durchweg mehr oder weniger "unreifes" amorphes Kerogen (Typ II) das $\delta^{13}C$ des organischen Materials insgesamt. Obwohl immer viel niedriger im $\delta^{13}C$ als vergleichbares rezentes marines Plankton, rührt der größte Teil der organischen Substanz (ebenso wie das Ölschiefer-Karbonat) dennoch letztendlich von "gewöhnlichem" Phytoplankton her, das im sauerstoffhaltigen Oberflächenwasser des Meeres gelebt hat. Überraschenderweise korreliert die Konzentration der (höchstwahrscheinlich auf Chlorophyll zurückgehenden) Isoprenoid-Kohlenwasserstoffe Pristan und Phytan mit dem ^{13}C-Gehalt des Bitumens. Die δD-Werte des organischen Materials und die $\delta^{18}O$-Werte von Karbonaten sprechen für relativ gleichbleibende Temperatur und Salinität im Verlauf der Ölschiefersedimentation.

Diagenetische Vorgänge haben zu einer teilweisen Umverteilung der Kohlenstoff- und Sauerstoffisotope innerhalb des Sediment-Porenwasser-Systems geführt. Kalke und Kalkkonkretionen sind infolge frühzeitiger Zementation in der Sulfatreduktionszone unterschiedlich stark an ^{13}C verarmt. Einige von ihnen enthalten beträchtliche Mengen an isotopisch "leichtem" Kohlenstoff aus der Zersetzung sedimentorganischer Substanzen. Bituminöse und angrenzende nichtbituminöse Gesteine müssen weitgehendem Isotopenaustausch zwischen Karbonat und ^{18}O-verarmten Formationswässern während später Diagenesestadien unterlegen haben. Diagenetische Calcite wurden meist aus örtlichem Grundwasser abgeschieden. Die Dolomitisierung grauer Mergel des Lias delta und zeta hat deren Isotopenverhältnisse nur wenig in Richtung geringerer Werte verschoben. $\delta^{13}C$ und $\delta^{18}O$ von Belemnitenrostren stehen in Beziehung zur Isotopenzusammensetzung des Wirtsgesteins.

Die $\delta^{13}C$-Daten legen eine gewisse Migration des Ölschiefer-Bitumens nahe. Treibholz wurde bei der Umwandlung in Gagat stark mit lipidreichen Humussubstanzen des umgebenden Sediments durchtränkt. Die Bildung des feinverteilten Pyrits wird diskutiert.

INHALT

1 Einführung 1
2 Experimentelle Grundlagen 10
3 Probenmaterial 25
4 Vorbemerkungen 30
5 Karbonate
5.1 Petrographie und Karbonatgehalt 42
5.2 Kohlenstoffisotope 48
5.3 Sauerstoffisotope 67
6 Organisches Material
6.1 org.C-Gehalt 82
6.2 Kerogen 89
6.2.1 Elementaranalyse 89
6.2.2 Infrarotspektroskopie 95
6.2.3 Mikroskopie 98
6.2.4 Kohlenstoffisotope 102
6.2.5 Wasserstoffisotope 119
6.3 Bitumen
6.3.1 Extraktgehalt 123
6.3.2 Extraktzusammensetzung 126
6.3.3 Kohlenstoffisotope 131
6.3.4 n-Alkane und Isoprenoide 136
6.4 Gagat 144
7 Zur Petrographie, Sedimentologie und Paläontologie 148
8 Profilerläuterungen 158
9 Diskussion 162
10 Zusammenfassung 179
11 Zusammenstellung der Meßdaten 184
12 Literatur 191

ABBILDUNGEN

1 Stratigraphischer Überblick 4
2 Analysengang 12
3 Verbrennungsapparatur für die Isotopenanalyse 20
4 u. 5 Regionale Übersicht 26/27
6 Klassifikation sedimentorganischen Materials 33
7 - 11 $\delta^{13}C$ von Karbonat, Kerogen und Bitumen,
Karbonat-, org.C- und Extraktgehalt:
Bohrungen 1002 und 1005 37
Bohrung 1001 und Profile Trimeusel und Steingraben 38
Profile Whitby und Mende 39
12 $\delta^{13}C$ und $\delta^{18}O$ des Karbonats, Karbonatgehalt:
Bohrungen 1001, 1003 und 1006 40
13 Häufigkeitsverteilung des Karbonatgehalts 46
14 $\delta^{13}C$ von Belemniten und deren Nebengestein 64
15 $\delta^{18}O$ der Karbonatfraktion (Bohrung 1001) sowie von Belemniten ... 72
16 Karbonat- und org.C-Gehalt in Relation zum $\delta^{13}C$ des Kerogens 86/87
17 Van Krevelen-Diagramm 92
18 Elementarzusammensetzung und δD des Kerogens; Pyritgehalt 93
19 Infrarotspektren von Kerogen und Bitumen 96
20 $\delta^{13}C$ des Karbonats vs. $\delta^{13}C$ des organischen Kohlenstoffs 112
21 $\Delta^{13}C$ karb.C/org.C vs. $\delta^{13}C$ des organischen Kohlenstoffs 113
22 $\delta^{13}C$ des organischen Kohlenstoffs - Profilvergleich 115
23 % Extrakt vs. % org.C 125
24 Beziehungen zwischen dem $\delta^{13}C$ von Kerogen und Bitumen 133
25 Mengenanteil und $\delta^{13}C$ von Extraktfraktionen 135
26 n-Alkane, Pristan und Phytan im Vergleich zum $\delta^{13}C$ 140
27 Pr+Ph/n-Alkane und Pr/Ph vs. $\delta^{13}C$ des Bitumens und % org.C 141
28 $\delta^{13}C$ von Gagat und dessen Nebengestein 145
29 Pyritgehalt vs. % org.C und $\delta^{13}C$ des Kerogens 150
30 $\delta^{13}C$ von karb.C und org.C im Übergang graue Mergel/Ölschiefer ... 155

TABELLEN

1 Zusammenstellung der verwendeten Chemikalien 13
2 $\delta^{13}C$ von Kerogenen vor und nach Behandlung mit HF 17
3 Erläuterungen zur Verbrennungsapparatur 21
4 Lokalitäten 28/29
5 Isotopenzusammensetzung dolomitischer Mergel 59
6 Isotopenzusammensetzung diagenetischer Calcite 80/81
7 Infrarot-Absorptionsbanden von Kerogenen 97
8 $\delta^{13}C$ org. Kohlenstoffs für diverse Profile 110
9 Extremwerte des $\delta^{13}C$ im Unter-Toarcium 114
10 Elementar- und Isotopenzusammensetzung des Bitumens 128

KEY WORDS

Posidonia Shales, oil shale, Toarcian, Lias epsilon, Germany, England, France, carbon isotopes, oxygen isotopes, hydrogen isotopes, sedimentary carbonate, belemnites, diagenetic calcites, kerogen, bitumen, jet, petrography, organic geochemistry, facies analysis, paleoecology, stagnation, temperature, salinity, diagenesis, maturation, migration

ANALYTICAL FRAMEWORK

Content of: carbonate, organic carbon, bitumen, pyrite,
major and minor elements

Sedimentary carbonate: carbon and oxygen isotopes
mineralogy

Belemnites, diagenetic calcites: carbon and oxygen isotopes

Kerogen: carbon and hydrogen isotopes
elemental composition
infra-red spectra
microscopical examination

Bitumen: carbon and hydrogen isotopes
elemental composition
infra-red spectra
column chromatography
n-alkane distribution
isoprenoids (pristane and phytane)

Jet: carbon and hydrogen isotopes
elemental composition

Isotope ratios in relation to: chemical and petrographic parameters, bedding, paleocurrents, bioturbation, fossil preservation, nannoflora, microflora, microfauna, abundance of belemnites and bivalves, paleogeography

Signaturen

bituminöse Tonsteine, Tonmergel u. Mergel

bituminöse u. nichtbituminöse Kalke

graue Tonmergel u. Mergel

nichtbituminöse Tonsteine

Siderit

Posidonienschill

Aufarbeitungshorizont

Bioturbationshorizont

Abkürzungen

AGK	anorganischer gelöster Kohlenstoff (CO_2+HCO_3^-+$CO_3^=$)
KF	Karbonatfraktion
OM	organisches Material
org.C	organischer Kohlenstoff
karb.C	Karbonat-Kohlenstoff
Extr	Extrakt = Bitumen
GKW	gesättigte Kohlenwasserstoffe
AKW	aromatische Kohlenwasserstoffe
NSO	Heteroverbindungen
Asph	Asphalt
Pr	Pristan ($i\text{-}C_{19}$)
Ph	Phytan ($i\text{-}C_{20}$)
Rm (%)	mittleres Reflexionsvermögen (Öl, 546 nm)
D	Dolomit
EA	Elementaranalyse
IR	Infrarotspektroskopie, Infrarot
R	Korrelationskoeffizient
$\delta^{13}C$	Isotopenverhältnis des Kohlenstoffs ($^{13}C/^{12}C$)
$\delta^{18}O$	" Sauerstoffs ($^{18}O/^{16}O$)
δD	" Wasserstoffs ($^{2}H/^{1}H$)
	(jeweils in delta-Notierung)

DANKSAGUNG

Meinem geschätzten Doktorvater, Herrn Prof. Dr. H. Friedrichsen, danke ich sehr herzlich für die Vergabe des Themas, das stete Interesse am Fortgang der Arbeit und die Durchsicht des Manuskripts. Herr Prof. Dr. G. Einsele war so entgegenkommend, sich als zweiter Berichterstatter zur Verfügung zu stellen.

Für freundschaftliche Zusammenarbeit und viele wichtige Hinweise bin ich Herrn Dipl.-Geol. B. Roscher, jetzt Karlsruhe, besonders verbunden. Weitere Informationen und Anregungen und z.T. auch Probenmaterial verdanke ich Herrn Prof. Dr. Ch. Hemleben und den Herren Dipl.-Geol. Dr. B. Koller, W. Riegraf, J. Tröster und W. Wille. Für ihre Diskussionsbeiträge sei ferner den Herren Prof. Dr. W. Heller, F. Lippmann, H. Metzner, A. Seilacher und Herrn H.-P. Barzlen vielmals gedankt.

Bei den Laborarbeiten standen mir Herr Prof. Dr. St. Hoernes, jetzt Bonn, und Herr Dr. B. E. Taylor, jetzt Davis/Cal., mit Rat und Tat zur Seite. Frau Dipl.-Min. U. Rommel war mir bei Probenaufbereitung und Datenauswertung eine unentbehrliche und geduldige Hilfe.

Mein Dank gilt ferner Herrn Prof. Dr. J. Arndt und Frau M. Feth (Infrarotspektroskopie), Herrn H.-J. Wurmstich (Elementaranalyse) und Herrn Dr. D. Glaschick (Gaschromatographie) für ihre bereitwillige Unterstützung. Die kohlenpetrographischen Untersuchungen wurden liebenswürdigerweise von Herrn Prof. Dr. H. W. Hagemann, Aachen ausgeführt. Herrn Dr. M. Schoell und Mitarbeitern bin ich für die Gelegenheit zu einem Besuch der BGR in Hannover dankbar. Bei einigen Geländearbeiten hat mir Herr F. Lörcher, Rohrbach KG, Dotternhausen freundlicherweise assistiert. Von der Planungsgemeinschaft Bodensee-Neckar-Stollen wurden mir einige Bohrkerne zur Verfügung gestellt.

Schließlich danke ich allen namentlich nicht genannten Mitarbeitern des Tübinger Ölschieferprogramms und der Abteilung Geochemie des Mineralogisch-Petrographischen Instituts, die mir in der einen oder anderen Weise behilflich waren. Nicht zuletzt bin ich der BEB, Hannover für die finanzielle Förderung zu Dank verpflichtet.

1 EINFÜHRUNG

Das Unter-Toarcium (oberer Lias, Lias epsilon) ist im außeralpinen West- und Mitteleuropa weithin durch feinkörnige, dunkle, bituminöse Sedimente vertreten. Sie sind in Deutschland als Posidonienschiefer, in England als Jet Rock Series und in Frankreich als "schistes cartons du Toarcien" bekannt. In erster Linie seiner z.T. ausgezeichnet erhaltenen, reichen Vertebratenfauna halber hat man dem Posidonienschiefer seit alters her Beachtung geschenkt. Spätestens seit dem 16. Jh. wurden auch immer wieder Versuche zur wirtschaftlichen Verwertung unternommen, vor allem durch Gewinnung von Schieferöl und Baustoffen. In einigen Gegenden, wie in Norddeutschland und im Pariser Becken, kommen die bituminösen Schiefer des Unter-Toarcium zudem als Erdöl-Muttergestein in Frage.

PALÄOGEOGRAPHIE

Die im Rät einsetzende Transgression des Lias-Meeres strebt im Toarcium einem Höchststand entgegen. Transgressive Tendenzen sind bereits im oberen Pliensbachium zu verzeichnen, verstärken sich zu Beginn des Toarcium (*tenuicostatum*-Zone) und setzen sich bis in die *bifrons*-Zone fort. Sie sind, da mehr oder minder weltweit zu beobachten, wohl überwiegend eustatischer Art. Mit Beginn des Ober-Toarcium tritt eine deutliche Regression ein (HALLAM 1967).

Die Ablagerung bituminöser Sedimente beginnt zögernd an der Wende Pliensbachium/Toarcium (nach BITTERLI 1963a vereinzelt schon im oberen Pliensbachium). Ihre größte regionale Verbreitung erreicht die Ölschiefer-Fazies in der *falciferum*-Zone (HALLAM 1967). Während *bifrons*-Zone großenteils noch bituminös entwickelt ist (z.B. in Deutschland und Südfrankreich), dauert die Ölschiefer-Sedimentation im Ober-Toarcium nur noch ganz lokal fort (HOFFMANN in: v.GAERTNER et al. 1968).

Die Unter-Toarcium-Ölschiefer haben sich in einem von Festlandsmassen weithin (wenn auch nicht völlig) umschlossenen und zerteilten, insgesamt sicherlich ziemlich flachen Epikontinentalmeer mit freiem Zugang zur Thethys abgelagert (DORN 1936, BROCKAMP 1944, KUHN 1953, HOFFMANN in: v.GAERTNER et al.1968). Im wesentlichen lassen sich folgende wichtige Ablagerungsgebiete ausmachen: Süddeutscher und norddeutscher Sedimentationsraum (sehr wahrscheinlich über die Hessische Straße miteinander verbunden), westholländisches Becken, nordostenglisches Becken (Yorkshire) und südliche Nordsee, Pariser Becken mit nordwestlichem Frankreich sowie südfranzösischer Ablagerungsraum. Umrahmt wurden diese Meeresgebiete im Westen von der schottisch-penninischen Insel, dem Festland von Wales, Cornubia und amorikanischem Massif, im Norden von der Fünen-Insel, im Osten von der herzynisch-böhmischen Masse, im Süden von Vindelizischem und Alemannischem Land, in zentralen Teilen von der London-Ardennen-Insel, rheinischer Masse und Zentralplateau.

Im Nordteil der DDR (Mecklenburg) verzahnt sich Posidonienschiefer nach Osten zu mit nichtbituminösen Tonen (KUNZ & BAUSS 1975). In der nördlichen Nordsee ist das Toarcium ebenfalls nicht mehr bituminös entwickelt (ZIEGLER 1977), ähnliches gilt für die französische Atlantikküste (Côte Vendée; MAUPIN 1975). Beckenrandliche Ablagerungen sind u.a. aus Südwestengland (Somerset und Dorset) bekannt, wo eisen- und manganschüssige, z.T. oolithische, konglomeratische oder bioklastische Kalke mit Anzeichen von Erosion und Kondensation auftreten (HALLAM 1967). Eine kalkig-sandige Randfazies ist in der Umgebung von Regensburg ausgebildet.

Im alpinen Raum kommt oberer Lias nur ausnahmsweise in bituminöser Fazies vor, z.B. ganz lokal im Oberostalpin (Allgäuschichten), wo gewöhnlich Fleckenmergel, Crinoidenkalke (Hierlatz-Fazies), rote Cephalopoden-Knollenkalke (Adneter-Fazies) und Kieselkalke vorherrschen. Im Unterostalpin bestimmen Breccien und im Penninikum Bündnerschiefer das Bild, in den Südalpen dominieren wiederum Kieselkalke und rote Knollenkalke. Nur in der Dauphiné ist Lias durch mächtige schwarze Mergel- und Tonsteinserien gekennzeichnet (GWINNER 1971). Oberer Lias in Posidonienschiefer-Fazies ist ferner aus dem Ionischen Trog bekannt (WALZEBUCK 1982).

Der Ablagerungsraum des süddeutschen Posidonienschiefers wurde im Osten von der Böhmischen Masse und im Süden (ungefähr entlang einer Linie Regensburg-Donauwörth-Kempten) von dem nach Westen vorspringenden Sporn des

Vindelizischen Landes begrenzt. Dagegen bestand in Richtung Westen über den Schweizer Jura, Vogesen und Franche Comté (BROQUET & THOMAS 1979) und in Richtung Nordwesten über die Langenbrückener Senke und Lothringen eine offene Verbindung zum Pariser Becken. Ob zwischen Vindelizischem und Alemannischem Land eine seichte Meeresstraße zum Thethys führte, ist ungeklärt (GWINNER 1971). ROSCHER (1983) unterscheidet im süddeutschen Posidonienschiefer von SW nach NO folgende wichtige Strukturelemente: Südschwarzwald-Hochgebiet, Ablagerungsraum des schwäbischen Posidonienschiefers (nach Süden bis zum Bodensee reichend), Ries-Schwelle, Ablagerungsraum des fränkischen Posidonienschiefers mit dem zentral gelegenen Altdorfer Hochgebiet östlich Nürnberg.

Die Mächtigkeit des Unter-Toarcium liegt in Württemberg meist zwischen 10 u. 15 m (einschließlich des nur teilweise bituminösen Unterepsilon). Im Bereich der Ostalb erreicht sie z.T. nicht mehr als 5 m, im Raum Albstadt-Ulm-Memmingen dagegen bis zu 18 m. Nach ROSCHER (1983) geben diese Werte allerdings wegen der streckenweisen Abtragung des Oberepsilon an der Wende Unter-/Ober-Toarcium nur sehr bedingt die ursprüngliche Beckenmorphologie wieder.

Der fränkische Posidonienschiefer wird bis etwa 12 m mächtig, geht aber in der Altdorfer Gegend auf weniger als 1 m zurück. Außerhalb Süddeutschlands beträgt die Mächtigkeit des bituminösen Unter-Toarcium recht einheitlich zwischen 10 u. 30 m, selten mehr als 40 m. In Niedersachsen steigt sie im Bereich halokinetisch entstandener Spezialbecken jedoch auf über 180 m an (HOFFMANN in: v.GAERTNER et al. 1968).

STRATIGRAPHIE

Das absolute Alter des Toarcium gibt VAN HINTE (1976) mit $178\text{-}174 \cdot 10^6$ Jahren an und ordnet den drei Ammonitenzonen des Unter-Toarcium je $1 \cdot 10^6$ Jahre zu. Im Hinblick auf den für das Ober-Toarcium dann noch verbleibenden Zeitraum von $1 \cdot 10^6$ Jahren erscheint der Wert von $3 \cdot 10^6$ Jahren für das Unter-Toarcium allerdings überhöht.

Eine schematische Übersicht zur Stratigraphie des oberen Lias einschließlich aller im folgenden benutzten Schichtbezeichnungen gibt Abb.1. Außer von der international verbindlichen Stufen-Einteilung wurde von der "Schwäbischen Gliederung" QUENSTEDTs (1843/51, 1858) Gebrauch gemacht, die jedoch nicht

STRATIGRAPHISCHER ÜBERBLICK Abb.1

Stufe	Zone	Quenstedt	WÜRTTEMBERG	OSTALB	FRANKEN	ALTDORF
AALENIUM	opalinum	DOGGER alpha	Opalinuston mit Tonmergel-Lagen		Opalinuston	
OBER-TOARCIUM	thouarsense levesquei	Oberzeta	Jurensismergel mit Kalkbänken	Belemnitenschlachtfeld	Jurensismergel Hauptphosphoritlage Belemnitenschlachtfeld	
	variabilis	Unterzeta	Variabilismergel mit Kalkbänken (bituminös als Pecten contrarius-M.) (nur lokal vorhanden)	Belemnitenschlachtfeld	Pecten contrarius-Mergel Belemnitenschlachtfeld	
UNTER-TOARCIUM	bifrons	Oberepsilon	Fucoidenhorizont oder Grenzbank Bituminöse Schiefer mit Posidonienschill-Lagen Belemnitenschlachtfelder Schlackenbänke	Monotisbank	Bituminöse Schiefer mit Belemnitenschlachtfeld parva-Platten Dunkle Bank Bitumin.Kalke Monotisbänke	Altdorfer Marmor
	falcifer	Mittelepsilon	Bituminöse Schiefer mit Oberer Stein Steinplatte Unterer Stein Unterer Schiefer mit Geodenlage Fleins Hainzen u. Koblenzer	Kloake Gelbe Platte	========== POSIDONIENSCHIEFER ========== Aufarbeitungshorizont Höckerbank Inoceramenbank Bitumin. Kalkbank Siemensiknollen Aufarbeitungshorizont	Bitumin. Kalke Siemensiknolle
	tenuicostatum	Unterepsilon	Aschgraue Mergel mit bitum. Einschaltungen Seegrasschiefer Tafelfleins			
PLIENSBACHIUM	spinatum	LIAS delta	Blaugraue Mergel mit bitum. Einschaltung und Costatenkalke (=Spinatusbänke)		Ockerlage mit Toneisenstein-Geoden	
	margaritatus		Amaltheenton		Amaltheenton	

völlig frei von lithologischen Grenzziehungs-Kriterien ist. Unberücksichtigt blieb die ganz auf den Holzmadener Raum zugeschnittene Schichtnummerierung des Lias epsilon durch HAUFF (1921). Die nur für den schwäbischen Posidonienschiefer gültige Unterteilung in Unter-, Mittel- u. Oberepsilon von QUENSTEDT (1858) wurde beibehalten (und entgegen EINSELE & MOSEBACH 1955 die Grenze Mittel-/Oberepsilon im Bereich der freilich nur lokal ausgebildeten Kloake belassen).

Eine umfassende biostratigraphische Gliederung des Lias konnte bisher nur mit Ammoniten durchgeführt werden. Danach umfaßt das Unter-Toarcium *tenuicostatum*-, *falcifer*- und *bifrons*-Zone, in England und Frankreich wird *bifrons*-Zone als Mittel-Toarcium ausgegliedert. Die Bezeichnung "Posidonienschiefer" sollte zweckmäßigerweise auf das eigentliche Ölschieferflöz beschränkt bleiben (in Württemberg Mittel- u. Oberepsilon). Abweichend von HAUFF (1921) wurden der Übersichtlichkeit halber die grauen Mergel zwischen den Costatenkalken den Blaugrauen Mergeln zugeschlagen. Mit bituminösen Einschaltungen sind nachfolgend Tafelfleins (Mächtigkeit meist 15-45 cm) und bituminöse Zwischenlagen in den Blaugrauen und Aschgrauen Mergeln und den Lias zeta-Mergeln gemeint. Diese Mergel wurden teilweise als graue Mergel zusammengefaßt.

Epsilon/Zeta-Grenze und Kloake in Württemberg sowie diverse Aufarbeitungshorizonte in Franken markieren z.T. beträchtliche erosive Schichtlücken. Von den Stinkkalkbänken des schwäbischen Posidonienschiefers halten nur Unterer und Oberer Stein über weite Entfernung durch. Bei der im Bereich der mittleren Alb bisher als Gelbe Platte bezeichneten Kalkbank handelt es sich nach ROSCHER (1983) in Wirklichkeit um die Steinplatte der Holzmadener Gegend. Zusammenfassende Darstellungen der Stratigraphie des oberen Lias in Süddeutschland geben URLICHS (1977) und ROSCHER (1983).

LITHOLOGIE

Bei den Ölschiefern hat man es meist mit (z.T. etwas Dolomit führenden) schwarzgrauen bis dunkelbraunen Tonmergeln zu tun, die in der Regel zwischen 5 u. 15% org.C und mehrere Prozent feinverteilten Pyrit führen. Vorherrschende Tonminerale sind Illit und Kaolinit, daneben finden sich mixed-layer-Minerale, Montmorillonit und Chlorit. Akzessorisch treten Feldspäte, Whewellit, Apatit und verschiedene andere Schwerminerale hinzu. SiO_2 kommt

reichlich als feiner Quarz-Detritus sowie als Verkieselungssubstanz vor (EINSELE & MOSEBACH 1955, SCHMITZ in: v.GAERTNER et al. 1968, GAD et al. 1969, TISSOT et al. 1971, BKB & VEBA 1977, MORRIS 1979). Erst bei der Verwitterung blättert das Gestein schichtparallel auf und erhält hierdurch sein schieferiges Aussehen.

Vor allem Mittelepsilon ist durch deutlich ausgeprägte Feinschichtung gekennzeichnet. Fucoidenhorizonte leiten regelmäßig von bituminösen Gesteinen in graue Mergel über (z.B. Seegrasschiefer). Unter den Stinkkalken hat sich insbesondere der laibsteinförmige Untere Stein bereits frühzeitig verfestigt. Große frühdiagenetisch gebildete Kalkgeoden finden sich hauptsächlich im Unteren Schiefer. Unterschiedlich geformte Pyritkonkretionen lassen sich dagegen im gesamten Mittel- und Oberepsilon beobachten (EINSELE & MOSEBACH 1955).

Bemerkenswert ist die nicht nur innerhalb Württembergs über große Strecken fast gleichartige Ausbildung des Posidonienschiefers. In fazieller Hinsicht ähneln sich oberfränkischer Lias epsilon, südfranzösisches Unter-Toarcium und schwäbischer Posidonienschiefer stark. Hingegen ist der geringmächtige Altdorfer Lias epsilon (Mittelfranken) überwiegend kalkig, das Unter-Toarcium von Yorkshire jedoch sehr mächtig und mehr tonig entwickelt.

Lias zeta besteht in Württemberg aus bioturbaten grauen Mergeln und meist knolligen Kalken. Aufarbeitung, Umlagerung und Kondensation, erhebliche Mächtigkeitsschwankungen auf kurze Distanz, Schichtlücken und gelegentliche Algenkrusten sprechen für sehr flaches Wasser. Jedoch wurden bisher keine Anzeichen für eine zeitweise Verlandung festgestellt.

FAUNA UND FLORA

Neben den wohlbekannten Wirbeltier- und Crinoiden-Funden umfaßt die Fauna des Posidonienschiefers hauptsächlich Cephalopoden (Ammoniten, Belemniten u. Teuthoideen) und eine artenarme, aber z.T. sehr individuenreiche Muschelfauna mit *Posidonia*, *Inoceramus* und *Pseudomonotis* (HAUFF 1921). Diese bilden vor allem im Oberepsilon Schill-Lagen und Muschelpflaster. Andere Byssustragende oder inkrustierende Muscheln kommen normalerweise als Aufsiedler auf Ammonitengehäusen oder Treibholz vor (SEILACHER 1982). Bei grabenden Muscheln handelt es sich um seltene Einzelfunde.

Besonders im Oberepsilon findet man hornschalige Brachiopoden (Orbiculoidea). Häufig ist noch die winzige Schnecke *Coelodiscus*. Zu erwähnen sind ferner weitere Echinodermen und Crustaceen. Auf Schichtflächen angereichert treten Fanghäkchen von Belemnoideen, Fischschuppen und andere chitinöse Reste auf. Treibholzstücke liegen meist in Gagat umgewandelt vor (HAUFF 1921, EINSELE & MOSEBACH 1955).

Anders als in den grauen Mergeln fehlt in den bituminösen Schiefern Mikrofauna völlig oder ist zumindest stark verarmt (FISCHER 1961, HEMLEBEN et al. 1980, ROSCHER 1983). Zur Mikroflora gehören Prasinophyceen, Dinoflagellaten, Acritarchen sowie diverse Arten von Sporen und Pollen (WILLE & GOCHT 1979, WILLE 1980).

FRÜHERE VERÖFFENTLICHUNGEN

Den schwäbischen Posidonienschiefer haben QUENSTEDT (1858), HAUFF (1921) und EINSELE & MOSEBACH (1955) grundlegend bearbeitet. Umfassende Untersuchungen über den norddeutschen Posidonienschiefer wurden von BROCKAMP (1944), v.GAERTNER (1955), v.GAERTNER & KROEPELIN (1956) und v.GAERTNER et al. (1968) vorgelegt. Mit organischen Verbindungen wie Aminosäuren, Fetten und Kohlenwasserstoffen, Porphyrinen, Kohlenhydraten und Huminsäuren beschäftigten sich vor allem FISCHER (1956), HELLER (1966, 1967, 1970) und KROEPELIN (in: v.GAERTNER et al. 1968). v.GAERTNER & SCHMITZ (1963) führten DTA aus. Einige ältere Arbeiten können hier außer Betracht bleiben (NEUBRONNER 1921, HAAS 1922 u.a.). Mit kohlenpetrographischen Methoden haben JACOB (in: v.GAERTNER et al. 1968) und TEICHMÜLLER & OTTENJANN (1977) den Posidonienschiefer untersucht.

Wichtige Arbeiten über das Toarcium Nordostenglands behandeln die Stratigraphie (HOWARTH 1962, 1978), Paläontologie und Petrographie (HALLAM 1967) sowie Mineralogie und Geochemie (GAD et al. 1969). Detaillierte chemische und petrographische Analysen des organischen Materials der Toarcium-Ölschiefer des Pariser Beckens und angrenzender Gebiete gehen u.a. zurück auf LOUIS (1966), LOUIS & TISSOT (1967), TISSOT et al. (1971), DURAND & ESPITALIÉ (1972), DURAND et al. (1972), ESPITALIÉ et al. (1973), ROBIN (1975), HUC (1976, 1977), HUC & DURAND (1977), ALPERN & CHEYMOL (1978), ALPERN et al. (1978) und BROQUET & THOMAS (1979).

Über die Kohlenstoff-Isotopenzusammensetzung der Unter-Toarcium-Ölschiefer liegen bisher nur spärliche Angaben vor. Einige wenige Werte für Proben

aus z.T. nicht näher bezeichneten Horizonten haben WELTE et al. (1975), REDDING (1977), FLEKKEN (1978), COLEMAN & RAISWELL (1978) und CAMPOS & HALLAM (1979) publiziert. Die Ergebnisse von SCHMITZ (in: v.GAERTNER et al. 1968) dürften zum Großteil unrichtig sein (Meßgenauigkeit ± 2%!).

GENESE

Die Ansichten über die Bildungsbedingungen der Unter-Toarcium-Ölschiefer gehen weit auseinander. POMPECKJ (1901) hat als erster das Posidonienschiefermeer mit dem heutigen Schwarzen Meer verglichen, das sich durch eine ausgeprägte Halokline, H_2S-haltiges Tiefenwasser und geringe Wasserbewegung auszeichnet. Sein Modell, von WOOLNOUGH (1937) später als "barred basin"-Hypothese auf andere Erdöl-Muttergesteine übertragen, wurde von HAUFF (1921), BROCKAMP (1944) u.a. im wesentlichen übernommen. Es stützt sich vor allem auf die Feinkörnigkeit der Sedimente, den hohen org.C- und Pyritgehalt, weitgehendes Fehlen von Bioturbation und sicherem Benthos, guterhaltene Feinschichtung und unzerstörte Einbettung von Vertebraten und Echinodermen (einige ältere Theorien, die hier nicht diskutiert werden müssen, hat FISCHER 1961 zusammengestellt).

Im Gegensatz zu POMPECKJ (1901) betrachtete HALLAM (1967) als einziges auslösendes Moment für den Eintritt anaerober Bedingungen einen geringen eustatischen Meeresspiegelanstieg, der zur Vertiefung eines sehr flachen und strömungsarmen Epikontinentalmeeres führte (Verlagerung des Meeresbodens unter die Wellenbasis). EINSELE & MOSEBACH (1955), FISCHER (1961) u.a. fanden Hinweise dafür, daß der Posidonienschiefer sowohl unter Sapropel- als auch Gyttjaverhältnissen abgelagert wurde.

Ganz andere Vorstellungen entwickelte JORDAN (1974), der Salzsolen-Bildung durch submarine Salzstock-Auslaugung, möglicherweise in Verbindung mit Erdöl- und Erdgas-Austritt, für die vermutete Lebensfeindlichkeit der bodennahen Wasserschichten verantwortlich machte. Rezent ist sein Modell wohl nur in dem 400 km^2 messenden Orca-Becken des Golfs von Kalifornien verwirklicht (DEMAISON & MOORE 1980). Nach DEGENS & PALUSKA (1979) könnten auch die Kimmeridge Clay-Ölschiefer der Nordsee ihre Entstehung artesisch aufsteigenden salinaren Grundwässern verdanken.

BRENNER (in: BRENNER & SEILACHER 1978) stellte aufgrund von Einregelungsmessungen an Fossilien des Posidonienschiefers das weitgehende Fehlen von Bodenströmungen in Frage. Entgegen ALDINGER (1965) interpretiert KAUFFMAN (1978) neuerdings vor allem die Muschelfauna als zum größten Teil autochthon epibenthonisch und sieht für mehr als 90% des Posidonienschiefers Bodenleben als gegeben an. Seinem Vorschlag zufolge soll die Sedimentoberfläche zeitweise von einem Algen-Pilz-Rasen bedeckt gewesen sein, wodurch eine sehr scharf ausgebildete O_2/H_2S-Grenze zwischen dem Sediment und dem unmittelbar darüberstehenden Wasser pendeln konnte. Im Gegensatz hierzu deuten biostratinomische Beobachtungen durch SEILACHER (1982) zumindest für Teile des Posidonienschiefers auf vergiftetes Tiefenwasser und pseudoplanktonische Lebensweise vermeintlich benthonischer Organismen hin.

ZIELSETZUNG

Die vorliegende Arbeit entstand als Teil eines von der BEB, Hannover geförderten und der Universität Tübingen 1976-80 durchgeführten Ölschiefer-Forschungsprogramms. Im Rahmen dieses Vorhabens wurden neben geochemischen vor allem mikropaläontologische, sedimentologische, stratigraphische und paläogeographische Untersuchungen vorgenommen (KLEIBER 1978, HEMLEBEN et al. 1980, WILLE 1980, ROSCHER 1983 u.a.). Im Mittelpunkt der vorliegenden Arbeit stehen folgende Themen:

a) Isotopenzusammensetzung von Karbonaten ($\delta^{13}C$, $\delta^{18}O$) und organischer Substanz ($\delta^{13}C$, δD) des Posidonienschiefers und angrenzender Schichten (Lias delta bis Dogger alpha)

b) Faziesabhängigkeit der Isotopenverhältnisse, Faziesdifferenzierung innerhalb des Posidonienschiefers

c) Beziehungen zwischen organischem und anorganischem Kohlenstoff

d) Karbonatdiagenese

e) Herkunft, Diagenese, Inkohlung und Migration der organischen Substanz

f) Rückschlüsse auf Redoxpotential, Temperatur und Salinität.

2 EXPERIMENTELLE GRUNDLAGEN

Für die Untersuchungen wurden nach Möglichkeit völlig frische, unveränderte Proben verwendet. Aus Tagesaufschlüssen stand allerdings häufig nur mehr oder weniger stark verwittertes Material zur Verfügung. Von Bohrkernen wurden die äußeren Partien entfernt, um durch den Bohrvorgang bedingte Verunreinigungen zu beseitigen. Besonderer Wert wurde darauf gelegt, während der Aufbereitung Kontaminationen durch Fingerabdrücke, Kunststoff-Weichmacher, Papierfusseln, Vakuumfett, Lösungsmittelrückstände, unreine Gefäße und Extraktionshülsen etc. zu vermeiden (MURPHY 1969, GIBBS 1970, FLEKKEN 1978).

Einen Überblick zur Probenaufbereitung gibt Abb.2, eine Zusammenstellung der benutzten Chemikalien findet sich in Tab.1. Die nachfolgenden Angaben zur analytischen Reproduzierbarkeit der Meßdaten (1σ) beziehen sich auf die gemahlene Probe als Ausgangsmaterial:

$\delta^{13}C$ - org.C	± 0,1‰
$\delta^{13}C$ - Karbonat	± 0,1‰
$\delta^{18}O$ - Karbonat	± 0,1‰
δD - org.H	± 3,0‰
% Karbonat	± 0,8%
% org.C	± 0,1%
% Extrakt	± 0,04%
H/C atomar	± 0,05
O/C atomar	± 0,01
Pr+Ph/n-Alkane	± 0,01
Pr/Ph	± 0,06

EXTRAKTION

Die Menge des durch Extraktion isolierbaren OM (Bitumen) hängt von einer Reihe analytischer Faktoren ab, wie Art des Lösungsmittels, Zerkleinerungsgrad der Probe, Art und Dauer des Extraktionsvorganges, Temperatur, Lösungsmittelmenge sowie möglicherweise auch Feuchtigkeitsgehalt der Probe und Adsorptionseigenschaften des Kerogens und der mineralischen Bestandteile (FERGUSON

1962, MURPHY 1969, ROBINSON 1969a, SAXBY 1970a, FLEKKEN 1978). Systematische Fehler bei der Bestimmung des Bitumengehalts können daher selbst unter standardisierten Extraktionsbedingungen nie völlig ausgeschlossen werden.

Wegen der Vielfalt der angewandten Extraktionsverfahren lassen sich die Ergebnisse verschiedener Autoren nur sehr beschränkt miteinander vergleichen. Die höchsten Extraktausbeuten erhält man mit Lösungsmitteln, die sowohl unpolare Verbindungen (Kohlenwasserstoffe) als auch polare Komponenten (Heteroverbindungen, Asphalt) gut lösen. So extrahiert man aus Posidonienschiefer (bezogen auf Benzol+Methanol 3:2 = 100%) mit n-Heptan 34%, CCl_4 63%, Benzol 75% und Chloroform 78,5% der Maximalmenge (5 min Ultraschall-Extraktion). Um das Bitumen möglichst vollständig zu gewinnen, wurde aufgrund der Resultate einiger Vorversuche wie folgt verfahren:

2-minütiges Aufmahlen der luftgetrockneten und von Hand vorzerkleinerten Proben (ca. 50 g) in der Scheibenschwingmühle. Nach dieser Zeit ist der größte Teil des Materials erheblich feiner als 37 µm. Längeres Mahlen erbringt keine zusätzliche Extraktausbeute.

Extraktion abgewogener Portionen (5-15 g) mit 3:2 Benzol+Methanol-Gemisch (d.h. in etwa azeotropes Mischungsverhältnis) in einem wassergekühlten Ultraschallbad für 30 min (McIVER 1962). Diese Extraktionsdauer gewährleistet maximale Bitumenausbeute.

Abtrennung des Extrakts im Soxhlet-Apparat innerhalb weniger Stunden. Gelöster elementarer Schwefel wurde mit einem Stück in konz. HCl aktivierter Kupferfolie entfernt (LEYTHAEUSER 1973).

Filtration des Extrakts, Abdampfen des Lösungsmittels bei Raumtemperatur und Abwiegen des zurückbleibenden Bitumens (nach KROEPELIN in: v.GAERTNER et al. 1968 kann sich beim Eindampfen die Zusammensetzung des Bitumens durch Reaktionen mit Luftsauerstoff allerdings etwas verändern - z.B. infolge von Polymerisationsvorgängen).

FRAKTIONIERUNG DES BITUMENS

Einige der Ölschiefer-Extrakte wurden durch Entasphaltieren und konventionelle Säulenchromatographie in vier Fraktionen aufgetrennt, wobei im wesentlichen wie von SMITH (1954) beschrieben vorgegangen wurde (vgl. auch EVANS

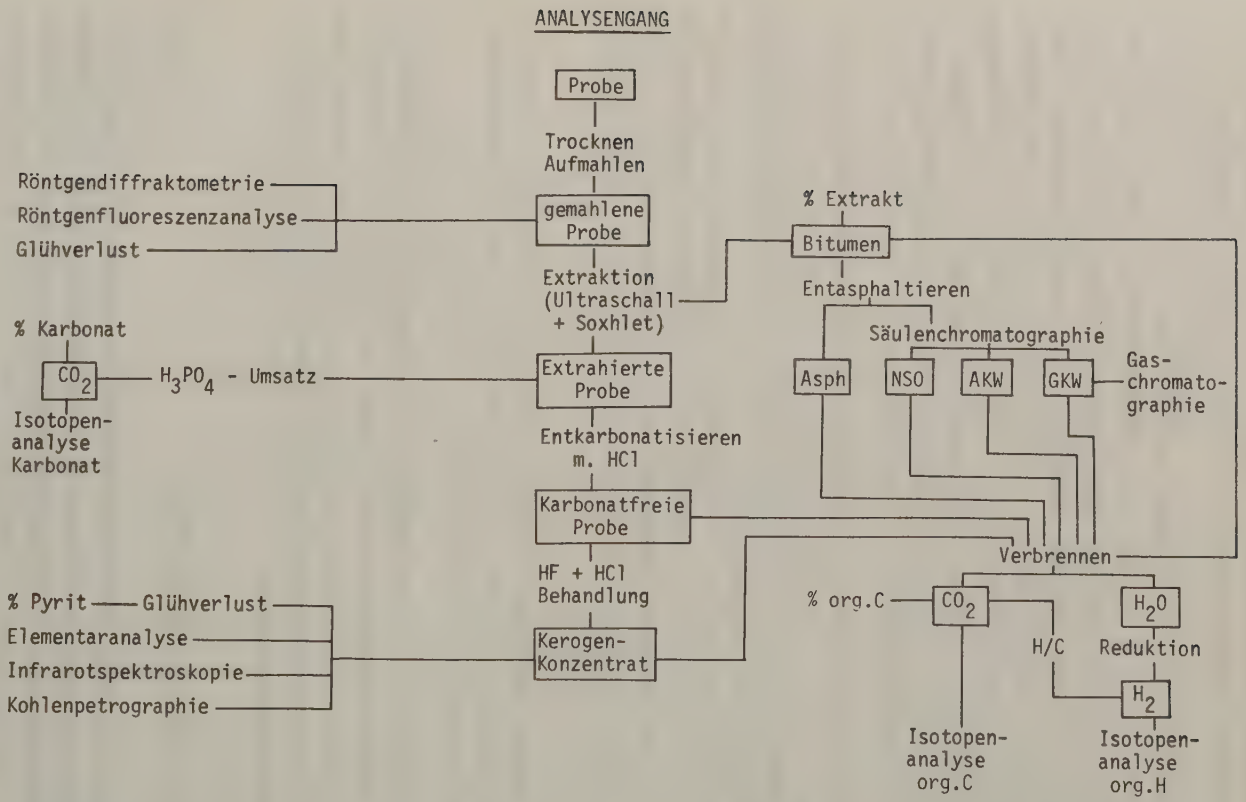

ANALYSENGANG
Probe
Trocknen
Aufmahlen
Röntgendiffraktometrie
Röntgenfluoreszenzanalyse
Glühverlust
gemahlene Probe
% Extrakt
Bitumen
Extraktion (Ultraschall + Soxhlet)
Entasphaltieren
Säulenchromatographie
% Karbonat
CO_2
H_3PO_4 - Umsatz
Extrahierte Probe
Asph
NSO
AKW
GKW
Gas-chromato-graphie
Isotopen-analyse Karbonat
Entkarbonatisieren m. HCl
Karbonatfreie Probe
Verbrennen
HF + HCl Behandlung
% Pyrit
Glühverlust
Elementaranalyse
Infrarotspektroskopie
Kohlenpetrographie
Kerogen-Konzentrat
% org.C
CO_2
H_2O
H/C
Reduktion
H_2
Isotopen-analyse org.C
Isotopen-analyse org.H

Abb.2

Tab.1

Zusammenstellung der verwendeten Chemikalien

Benzol	C_6H_6	zur Rückstandsanalyse max.0,0005% nichtflücht.Anteile	Merck 1792
Methanol	CH_3OH	für Spektroskopie max.0,0005% nichtflücht.Anteile	Merck 6002
n-Hexan	C_6H_{14}	zur Rückstandsanalyse max.0,0005% nichtflücht.Anteile	Merck 4371
iso-Octan	C_8H_{18}	zur Analyse max.0,001% nichtflücht.Anteile	Merck 4727
Aluminiumoxid	Al_2O_3	Korngröße 0,063 - 0,200 mm	Merck 1097
Molekularsieb		5 Å , Perlform , 2 mm	Merck 5705
Salzsäure	HCl	zur Analyse	Merck 316
Flußsäure	HF	zur Analyse, min.40%	Merck 338
Borsäure	H_3BO_3	zur Analyse	Merck 165
Kupfer(II)-oxid	CuO	zur Analyse, gekörnt	Riedel-de Haen 31289
Mangan(IV)-oxid	MnO_2	zur Elementaranalyse, gekörnt	Merck 5953
Silberwolle	Ag	zur Elementaranalyse	Riedel-de Haen 31631
Natronasbest		zur Elementaranalyse, gekörnt	Merck 1564
Magnesiumperchlorat	$Mg(ClO_4)\cdot xH_2O$	Trockenmittel, gekörnt	Merck 5873
Aktivkohle		gekörnt, 2,5 mm	Merck 2415
Uran-Späne	U	nuclearrein	Merck 8470
Sauerstoff	O_2	99,995% (4,5)	
Entellan		Schnelleinschlußmittel für die Mikroskopie	Merck 7960
ortho-Phosphorsäure	H_3PO_4	zur Analyse, min.85%	Merck 573

et al. 1957, MURPHY 1969 und ROBINSON 1969a; ein detailliertes Schema zur Fraktionierung und Analyse von Sedimentextrakten hat OUDIN 1970 veröffentlicht). Das Bitumen wurde zunächst mit etwas kaltem n-Hexan aufgenommen, einige Stunden stehengelassen und der unlösliche Rückstand (Asph) anschließend abzentrifugiert (nach HAHN-WEINHEIMER et al. 1979 läßt sich eine sauberere Abtrennung der Asphaltfraktion durch kochendes Lösungsmittel erreichen). Die säulenchromatographische Fraktionierung des n-Hexan-löslichen Bitumens erfolgte über Al_2O_3 durch sukzessive Elution mit n-Hexan (GKW), Benzol (AKW) und Benzol+Methanol 3:2 (NSO).

Bitumen:Al_2O_3 ca. 1:200

Bitumen:Lösungsmittel (je Fraktion) ca. 1:1000

Al_2O_3 wurde 2 h lang bei 350°C aktiviert. Das Abwiegen der einzelnen Fraktionen nach Abdampfen des Lösungsmittels ergab, daß zwischen 81 und 96% des ursprünglichen Extrakts zurückgewonnen werden konnten.

GASCHROMATOGRAPHIE

Die Fraktion der GKW wurde durch Flüssig-Gas-Kapillarchromatographie weiter aufgetrennt, um die Verteilung der n-Alkane und Isoprenoid-Kohlenwasserstoffe zu ermitteln.

Trennsäule: 23 m Glas-Kapillarsäule, 0,25 mm ID

Stationäre Phase: Apiezon M, Trägergas: N_2, ca. 5 ml/min
(für einige Proben wurde eine 50 m Stahl-Kapillarsäule, 0,50 mm ID mit OV 17 verwendet)

Temperaturprogramm: 2 min isotherm bei 150°C, anschließend mit 3°C/min ansteigend auf 285°C

Injektorblock und Flammenionisationsdetektor: 300°C

n-Alkane wurden durch Vergleich mit Standards identifiziert, Pristan und Phytan lediglich aufgrund ihrer relativen Retentionszeiten (Kovats-Indices). Daß es sich bei den Isoprenoiden tatsächlich um Pristan u. Phytan handelt, hat BAYER (1978) gezeigt. Die Konzentration der einzelnen Alkane darf als proportional zur Peakfläche angesehen werden. Das Ausmessen der Peaks erfolgte von Hand (Höhe x Breite in halber Höhe), alle Angaben beziehen sich auf $\Sigma_{i=15}^{30} n\text{-}C_i = 100\%$. Chromatogramme von Proben, aus denen die n-Alkane

mittels Molekularsieb (5Å) entfernt worden waren, ergaben, daß interferierende Peaks des Untergrunds aus iso- und Cycloalkanen die Bestimmung der n-Alkan-Konzentrationen nicht nennenswert stören.

ISOLIERUNG DES KEROGENS

Eine Übersicht über verschiedene Methoden zur Isolierung von Kerogenen geben ROBINSON (1969a) und SAXBY (1970a). Für die Isotopenanalyse von Kerogen-Kohlenstoff genügt es im allgemeinen, Karbonate durch Säurebehandlung vorher aus den Proben zu entfernen.

Dazu benetzt man einige Gramm der extrahierten und wieder aufgemahlenen Probe mit etwas Methanol und gibt verdünnte Salzsäure zu (etwa 0,6n). Nach Beendigung der Gasentwicklung setzt man nochmals etwas konz. HCl zu und läßt am besten über Nacht stehen. Überschüssige Säure wird anschließend dekantiert, die Probe mehrmals mit destilliertem Wasser gewaschen und jedesmal abzentrifugiert. Der karbonatfreie Rückstand muß nach dem Trocknen bei 50°C durch erneutes Aufmahlen in der Achat-Reibschale homogenisiert werden.

Beim Säureumsatz gehen nur ganz geringe Mengen an OM verloren. Um etwaige Verunreinigungen aus der Extraktion auszuschalten, wurden nichtbituminöse Gesteine ohne vorherige Extraktion entkarbonatisiert und ihr $\delta^{13}C$ um den Beitrag des Bitumens korrigiert. Soweit nur das $\delta^{13}C$ des gesamten OM von Interesse war, konnte die Extraktion ohnehin unterbleiben. Gagat wurde nach dem Aufmahlen gleichfalls mit HCl behandelt.

Für die EA, IR und δD-Analyse müssen Kerogene zusätzlich von Quarz und Silikaten separiert werden, was mit hinreichender Effizienz in der Regel nur durch Flußsäure-Umsatz gelingt. Dabei wurde ungefähr wie von SMITH (1961) und ROBINSON (1969a) angegeben verfahren.

Auf 1 g entkarbonatisierten Ölschiefer nimmt man 50 ml eines 2:1-Gemischs aus konz. HF (mind. 40%ig) und konz. HCl (mind. 25%ig). Wichtig ist, genügend Säure zuzugeben, um die Ausfällung von Fluoriden gering zu halten. Nach Abdampfen der Reaktionsprodukte bei 70-80°C und Abgießen restlicher Säure wird mit gesättigter Borsäure versetzt, um Fluoride zu beseitigen und daraufhin nochmals mit konz. HCl behandelt. Sofern erforderlich wiederholt man den ganzen Vorgang. Anschließend wird der Rückstand gründlich mit dest. Wasser gewaschen, getrocknet und durch Aufmahlen homogenisiert.

Die mikroskopische und röntgendiffraktometrische Überprüfung zeigte, daß die Kerogenkonzentrate als Verunreinigungen außer ganz geringen Mengen an Schwermineralen und Präzipitaten aus dem HF-Umsatz nurmehr reichlich Pyrit enthalten. Da Pyrit bei den nachfolgenden Analysen nicht sonderlich stört, wurde er bewußt nicht entfernt, um chemische Veränderungen oder Fraktionierung des Kerogens während Oxidation bzw. Reduktion des Pyrits (FORSMAN & HUNT 1958, SAXBY 1970b) oder Schweretrennung (DURAND et al. 1972) zu vermeiden.

MÖGLICHE FEHLERQUELLEN

ARPINO & OURISSON (1971) haben gefunden, daß es bei der Extraktion von Sedimenten mit Benzol+Methanol-Gemisch zu Veresterungen und Umesterungen von Carbonsäuren bzw. Wachsen kommen kann. Grundsätzlich muß daher immer mit geringen Ungenauigkeiten bei der Isotopenanalyse von Bitumina und Kerogenen gerechnet werden. Einige vergleichende Versuche ergaben jedoch, daß das $\delta^{13}C$ des OM der Ölschiefer durch Lösungsmittelkontakt nicht meßbar verändert wird. Da sich die Isolierung des Kerogens in wässeriger Lösung abspielt, dürften zudem während der Extraktion entstandene Esterbindungen wenigstens teilweise wieder hydrolysiert werden. Ferner kann man überschlagsweise berechnen, daß unrealistisch große Mengen Methanol gebunden werden müßten, um das Bitumen insgesamt oder einzelne Fraktionen im $\delta^{13}C$ signifikant zu beeinflussen. Wie sich zeigen läßt, sind auch die in geringer Menge vorhandenen Lösungsmittelrückstände ohne Bedeutung für das $\delta^{13}C$ der Extrakte bzw. Extraktfraktionen. Kohlenstoff-Isotopenaustausch zwischen OM und Lösungsmitteln ist nicht zu befürchten (REDDING 1977).

Für Kerogene nichtbituminöser Gesteine wurden z.T. etwas höhere $\delta^{13}C$-Werte als für Ölschiefer-Kerogene gefunden. Dies ist offenbar nicht auf Kontamination durch nichtorganischen Kohlenstoff zurückzuführen, da die zugehörigen Extrakte ebenfalls zu größerem $\delta^{13}C$ tendieren. Letzteres wiederum kann nicht durch Reste nicht abfiltrierter karbonathaltiger Trübe erklärt werden, die das $\delta^{13}C$ des Bitumens zu höheren Werten hin verschieben würden. Wie sich leicht ausrechnen läßt, wäre für merkliche Abweichungen unrealistisch viel Trübe erforderlich, die aber nicht vorhanden gewesen sein kann, da die Bitumina rückstandslos verbrennen. Das im Posidonienschiefer gelegentlich vorhandene Calciumoxalat wird durch Säuren gelöst und sollte daher $\delta^{13}C$-Messungen an den Kerogenen nicht stören.

Tab.2

Vergleich der Kohlenstoff-Isotopenzusammensetzung von Kerogenen bituminöser Schiefer sowie nichtbituminöser Gesteine vor und nach Behandlung mit Flußsäure

I : Aufbereitung der extrahierten Proben mit HCl

II: anschließende Behandlung mit HF + HCl (Abb.2)

Bituminöse Schiefer

Probe	$\delta^{13}C$ (I)	$\delta^{13}C$ (II)	
311	-28,9	-28,9	Bohrung 1002
318	-29,2	-29,1/-29,1	
314	-27,9	-27,6/-27,7/-27,8	
312	-27,5	-27,6/-27,5	
313	-27,7	-27,6/-27,7/-27,8	
315	-31,0	-31,1/-31,0	
317	-31,7	-31,7/-31,7/-31,7	
316	-31,4	-31,4/-31,4	
237	-29,2	-29,0	Bohrung 1005
233	-29,1	-29,0	
230	-27,9	-27,5/-27,5	
228	-27,3	-27,0	
223	-31,8	-31,7/-31,8	
221	-32,4	-32,1/-32,2	
220	-32,4	-32,1/-32,2	
217	-28,3	-27,7	

Nichtbituminöse Gesteine

Probe	$\delta^{13}C$ (I)	$\delta^{13}C$ (II)	
344	-27,4	-26,7	Bohrung 1002
345	-27,4	-26,4	
342	-27,5	-26,6	
252	-27,7	-27,2	Bohrung 1005
247	-28,3	-27,3/-27,3	
240	-27,7	-27,1/-26,9	
211	-27,5	-27,5	

Überraschenderweise waren die Kerogene nichtbituminöser Gesteine nach dem HF-Umsatz isotopisch etwas schwerer als vorher (Tab.2). Der Grund hierfür ist unklar. Möglicherweise geht während der Aufbereitung mit HF isotopisch besonders leichter organischer Kohlenstoff verloren. Auch eine geringfügige Verunreinigung des Probengases im Fall der nichtbituminösen HF-behandelten Gesteine, die bei der massenspektrometrischen Messung zu hohe $\delta^{13}C$-Werte vortäuschen kann, ist nicht völlig auszuschließen. Man darf wohl annehmen, daß das $\delta^{13}C$ der nur entkarbonatisierten Proben dem richtigen Wert am nächsten kommt.

Das δD von Kerogenen kann durch wasserstoffhaltige Mineralrückstände (Tonminerale, Hydroxylfluoride etc.), chemische Reaktionen oder Isotopenaustausch mit Säuren oder organischen Lösungsmitteln und natürlich auch durch Reste adsorbierten Wassers verfälscht werden. Ausreichende Reinheit der Kerogenkonzentrate läßt sich bei Ölschiefern wegen des hohen OM-Gehalts relativ leicht erzielen. Reaktionen des Kerogens mit HCl und HF wie Hydrolyse, Addition an Doppelbindungen, Substitution oder Kondensation (SAXBY 1970a) sind im Prinzip unvermeidlich, dürften aber zumindest Struktur und Chemismus von Kerogenen nur wenig beeinflussen (DURAND et al. 1977).

Ob es durch chemische Reaktionen oder Austauschvorgänge zu Verschiebungen im δD kommt, kann letztlich nur durch parallele Verwendung deuterierter Lösungsmittel und Säuren entschieden werden. Aus laborinternen Gründen wurde hierauf aber verzichtet. Wahrscheinlich ist nur ein kleiner Teil des Wasserstoffs von Kerogenen austauschbar - vorzugsweise der von COOH- und OH-Gruppen. REDDING (1977) hat bei seinen Versuchen mit Ölschiefer-Kerogenen (einschließlich einer Posidonienschiefer-Probe) denn auch festgestellt, daß während der Extraktion zwar Bitumina, nicht aber Kerogene einem merklichen Isotopenaustausch unterliegen (vgl. Kap.6.3.2.). Trotzdem läßt sich auch für Kerogene eine geringe Veränderung des δD bei der Probenaufbereitung nicht völlig ausschließen.

ELEMENTARANALYSE

Da eine Pyrolyseapparatur nach ESPITALIÉ et al. (1977) zur direkten Messung des H/C- und O/C-Verhältnisses sedimentorganischen Materials nicht zur Verfügung stand, erfolgte die EA an den Kerogenkonzentraten, und zwar in Anlehnung an DURAND et al. (1972). Dabei darf als Verunreinigung im wesentlichen

nur FeS_2 vorkommen. Berechnungsgrundlage ist die Gleichung:

$$C + H + N + S + O + FeS_2 = 100 \text{ Gew.\%}$$

C, H u. N wurden mit einer automatisierten Elementaranalyse-Apparatur des Instituts für Organische Chemie, Tübingen bestimmt. Das H/C-Verhältnis konnte anhand der CO_2- und H_2-Ausbeuten bei der Verbrennung der Proben für die Isotopenanalyse überprüft werden, wobei sich im allgemeinen eine gute Übereinstimmung der Werte zeigte. Aus dem Glührückstand (1000°C) ergibt sich unter Berücksichtigung der Aschenreaktion $FeS_2 \rightarrow Fe_2O_3$ die Pyritmenge. Organisch gebundener Schwefel errechnet sich aus der Differenz zwischen Pyritschwefel und Gesamtschwefel. Leider konnten Schwefelanalysen nur an wenigen Proben vorgenommen werden, weswegen für alle Kerogene ein mittleres S/C-Verhältnis von 0.088 (in Gewichtseinheiten) angesetzt wurde. Organisch gebundener Sauerstoff macht die verbleibende Differenz zu 100% aus.

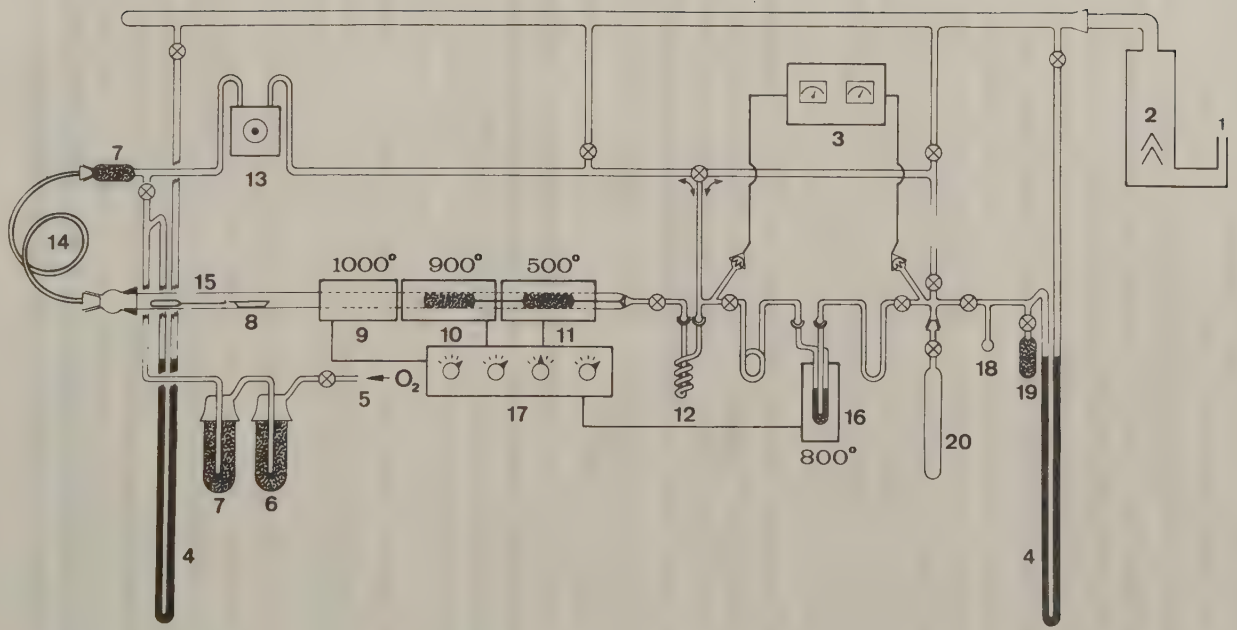
Da Pyrit von den verwendeten Säuren kaum angegriffen wird, ist es möglich, aus dem Pyrit/C-Verhältnis der Kerogenkonzentrate und dem org.C-Gehalt der Ölschiefer unter Berücksichtigung des als Bitumen gebundenen org.C den Pyritgehalt der Schiefer abzuschätzen. Von den Kerogenkonzentraten wurden jeweils ca. 3 mg zur Herstellung von KBr-Preßlingen für die IR genommen (Bitumen wurde zwischen zwei KBr-Tabletten gestrichen).

Bei der EA von Gagat konnte auf Einbeziehung der Aschenreaktion verzichtet werden, da dessen Asche sicher nur zum kleineren Teil auf Pyrit zurückgeht. Einige Messungen ergaben für Gagat einen mittleren Schwefelgehalt von 3,8%, auf dem alle Rechnungen basieren.

ISOTOPENANALYSE ORGANISCHER SUBSTANZEN

Für die $\delta^{13}C$- und δD-Bestimmung an OM muß dieses zunächst in CO_2 bzw. H_2 umgewandelt werden. Zu diesem Zweck wurde die in Abb.3 u. Tab.3 skizzierte Verbrennungsapparatur entworfen und aufgebaut. Sie entspricht im Prinzip der Anordnung von CRAIG (1953). Etwas anders konzipierte Anlagen beschreiben KÖPP et al. (1977) (weitere Referenzen dort).

Die eingewogenen Proben, die ein bis mehreren mg org.C entsprechen, werden in Quarzschiffchen bei ca. 1000°C und 100 Torr in einem durch eine



Verbrennungsapparatur für die Isotopenanalyse organischer Substanzen

Abb.3

Tab.3

Erläuterungen zur Verbrennungsapparatur für die Isotopenanalyse

1 Anschluß an Rotationspumpe für Vorvakuum

2 Quecksilber-Diffusionspumpe

3 Anzeige für Pirani-Manometer

4 Quecksilber-Manometer

5 Sauerstoff-Zufuhr von Stahlflasche über Cu-Leitung. Dosierung durch Metallventil

6 Natronasbest zur CO_2-Entfernung

7 Trockenmittel Magnesiumperchlorat

8 Proben-Schiffchen aus Quarzglas mit magnetischer Führung

9 Verbrennungsofen (Verbrennung bei ca. 100 torr O_2-Druck)

10 Ofen mit CuO-Granulat zur Oxidation von CO und Restgasen

11 Ofen mit MnO_2-Granulat und Silberwolle zur Gasreinigung (Fixierung von Schwefeloxiden und Halogenen, Reduktion von Stickoxiden)

12 Kühlfalle zum Ausfrieren von CO_2 und H_2O mit flüssigem Stickstoff und Abtennen von CO_2 mittels Aceton-Trockeneis-Bad

13 Membranpumpe zur Gasumwälzung

14 Cu-Leitung 2 mm JD mit Metallschliffen an beiden Enden

15 Quarzrohr 18 mm JD, rechts mit Quarz-Glas-Metall-Obergang als Anschluß an Metallhahn, Quarzglaspuffer gegen Verrutschen der Füllung

16 Ofen mit Uranspänen zur Reduktion von H_2O zu H_2

17 Spannungsregler für Öfen

18 Kühlfalle für CO_2

19 Kühlfalle mit ausgeheizter Aktivkohle zur Adsorption von H_2

20 Probengefäß für CO_2 bzw. H_2

Umwälzpumpe aufrechterhaltenen Strom gereinigten Sauerstoffs verbrannt (der O_2-Druck darf 167 Torr nicht übersteigen, da sonst Sauerstoff in der Kühlfalle ausfriert!). 900°C heißes CuO in einem zweiten Ofen dient zur Oxidation von Kohlenmonoxid und unvollständig verbrannten Kohlenwasserstoff-Gasen. In einem dritten Ofen mit MnO_2 (SACKETT & THOMPSON 1963) und Silberwolle werden bei 450-500°C Stickoxide, Schwefeloxide und Halogene entzogen. In einer Kühlfalle lassen sich CO_2 und H_2O mittels flüssigem Stickstoff (-196°C) auffangen und anschließend durch Tieftemperatur-Destillation in einem Aceton-Trockeneis-Bad (ca. -79°C) voneinander trennen. H_2O wird über 800°C heiße Uranspäne geleitet und der entstandene Wasserstoff auf mit flüssigem Stickstoff gekühlter Aktivkohle adsorbiert (FRIEDMAN 1953, GODFREY 1962).

Mit Hilfe eines geeichten Quecksilber-Manometers lassen sich CO_2 und H_2 quantitativ erfassen. Die nichtlineare Eichkurve wurde unter Zuhilfenahme eines Tischrechners durch ein Polynom höherer Ordnung angenähert, wodurch eine sehr exakte Messung der Gasausbeute möglich ist. Aus der CO_2-Menge, dem Karbonat- und dem Bitumengehalt konnte dann der org.C-Gehalt der Proben errechnet werden, wobei flüchtiges OM unberücksichtigt blieb (einen Überblick über verschiedene Methoden der org.C-Bestimmung gibt BUSH 1970; zur direkten Messung des org.C- und org.H-Gehalts von Ölschiefern siehe HEISTAND & HUMPHRIES 1976 bzw. SMITH & FUTA 1974).

Die Reproduzierbarkeit der $\delta^{13}C$-Werte erwies sich als durchweg besonders gut und scheint nur durch die erreichbare Präzision des Massenspektrometers begrenzt zu sein. Eine geringfügige Modifikation der Apparatur erlaubt die Verbrennung von Gasen und niedrigsiedenden Flüssigkeiten.

Die Isotopenzusammensetzung des CO_2 bzw. H_2 wurde mit einfachfokussierenden 60°-Massenspektrometern vom Typ McKINNEY-NIER (Radius 15 cm) ermittelt (NIER 1947, McKINNEY et al. 1950). Das Gerät zur δD-Analyse besaß eine Einrichtung zur automatischen H_3^+-Korrektur.

$\delta^{13}C$-Werte wurden um den Beitrag des Isotops ^{17}O zur Masse 45 berichtigt (CRAIG 1957). Da die $\delta^{13}C$-Messungen gegen einen Laborstandard (Karbonatit) mit gegenüber OM deutlich abweichendem $\delta^{13}C$ erfolgten, wurden instrumentell bedingte Korrekturen (Untergrund, Tailing von Masse 44, Mischung von Probe und Standard) unter Zuhilfenahme des Graphitstandards NBS 21 ausgeführt, für den ein $\delta^{13}C$ von -28,1‰ angenommen wurde (FRIEDMAN & O'NEIL 1977).

ISOTOPENANALYSE VON KARBONATEN

Die Umsetzung von Karbonaten zu CO_2 geschah nach der üblichen Methode von McCREA (1950) mit 100%iger Orthophosphorsäure bei 25°C, wobei Gesamtgesteinsproben über Nacht stehengelassen wurden, um restlosen Umsatz zu erreichen (Zubereitung der Phosphorsäure nach BOWEN 1966). Die Korrektur der Meßwerte erfolgte in der gewohnten Weise. Aus der CO_2-Ausbeute ergibt sich durch Umrechnung auf reines $CaCO_3$ der Karbonatgehalt der Proben. Soweit versucht wurde, Calcit und Dolomit aufgrund ihrer unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten getrennt zu analysieren, wurde nach Möglichkeit wie von WALTERS et al. (1972) vorgeschlagen verfahren. Da es unvermeidbarerweise zu einer gewissen Vermischung des aus Calcit bzw. Dolomit freigesetzten CO_2 kommt, sind die gemessenen Unterschiede im $\delta^{13}C$ und $\delta^{18}O$ systematisch etwas zu gering.

Bei der Isotopenanalyse von Karbonaten können sich den Proben beigemengte Verunreinigungen, vor allem OM und NaCl, störend bemerkbar machen. Dies gilt besonders für rezentes Material, das häufig viel reaktionsfähiges OM enthält. Die auftretenden Effekte liegen im allgemeinen in der Größenordnung von einigen zehntel Promill. Zur Entfernung des OM sind verschiedene Methoden gebräuchlich, wie Abrösten im Heliumstrom bzw. Vakuum oder Oxidation durch Natriumhypochlorit. Die Vor- und Nachteile dieser und anderer Verfahren sind von GOODNEY (1977) eingehend untersucht worden. Meßfehler können grundsätzlich entstehen durch:

a) Verunreinigung des CO_2 durch Kohlenwasserstoffe, SO_2 oder HCl und Cl_2 aus Reaktionen der Phosphorsäure mit NaCl bzw. Natriumhypochlorit (GOODNEY 1977)

b) Beimischung von Fremd-CO_2, z.B. aus Reaktionen der Phosphorsäure mit dem OM (Decarboxylierung)

c) Isotopenaustausch bei der Probenaufbereitung

d) Variationen in der Sauerstoff-Isotopenfraktionierung zwischen CO_2 und dem beim Phosphorsäure-Umsatz gleichzeitig gebildeten H_2O. Die Größe dieses (bei der Auswertung in Rechnung zu stellenden) kinetischen Isotopieeffekts hängt außer von der Art des Karbonats (SHARMA & CLAYTON 1965) offenbar u.a. auch von der Korngröße des Probenpulvers ab (FRITZ & FONTES 1966, WALTERS et al. 1972). Für sehr genaue Analysen ist daher der Phosphorsäure-Umsatz nach SHACKLETON (1965) vorzuziehen.

Trotz der hohen Anteile an OM konnte bei den Ölschieferproben auf deren vorherige Beseitigung verzichtet werden, da sich keine Anhaltspunkte für eine systematische Beeinflussung der Meßwerte durch das OM ergaben. So war festzustellen:

a) Dem CO_2 sind so gut wie keine Verunreinigungen beigemengt, wie die Aufzeichnung des vollständigen Massenspektrums zeigte

b) Vorextrahierte Proben, die kaum noch flüchtige organische Verbindungen enthalten, liefern die gleichen Ergebnisse wie nichtextrahierte Proben

c) Entfernung des OM durch Tieftemperatur-Plasma-Veraschung wirkt sich nicht signifikant auf das Meßergebnis aus

d) Die Reproduzierbarkeit der Daten ist für Ölschiefer genauso gut wie für nichtbituminöse Gesteine.

3 PROBENMATERIAL

Die vorliegende Arbeit beruht auf Analysen an insgesamt 502 Proben von 30 Lokalitäten in Süddeutschland (Schwäbische und Fränkische Alb), Niedersachsen, England, Frankreich und der Schweiz (Abb.4 u. 5, Tab.4). Aus dem württembergischen Raum standen Bohrkerne aus einer Reihe von Flachbohrungen zur Verfügung, die 1976 von der BEB, Hannover entlang dem NW-Rand der Schwäbischen Alb abgeteuft wurden (Bohrungen 1001-1006). Das Material stammt aus Tiefen zwischen 20 u. 70 m und umfaßt den Bereich oberer Lias delta bis unterer Dogger alpha (oberes Pliensbachium bis unteres Aalenium).

Weitere Proben konnte ich mit B. ROSCHER anläßlich eines Geländeaufenthalts in Franken und der Oberpfalz sammeln. Aus Yorkshire erhielt ich Proben durch W. WILLE, aus Südfrankreich durch W. RIEGRAF. Das Material der Profile St. Nicolas, Jouy aux Arches und Gipf überließ mir B. ROSCHER. Belemniten (36 Proben), diagenetische Calcite (45 Proben) und Gagat (27 Proben) wurden hauptsächlich in Aufschlüssen in Süddeutschland gesammelt, Belemniten und diagenetische Calcite z.T. auch Bohrkernen entnommen.

Die Arbeit baut auf bereits früher vorgelegten Ergebnissen auf (KÜSPERT 1977). Diese basierten auf Karbonatanalysen ($\delta^{13}C$,$\delta^{18}O$, Karbonatgehalt) an 267 Proben (Gesteine, Belemniten, diagenetische Calcite) aus den Bohrungen 1001, 1003, 1006 u. B7 Onstmettingen (Planungsgemeinschaft Bodensee-Neckar-Stollen) und Aufschlüssen bei Mössingen und Jebenhausen b. Göppingen.

In Fortführung dieser Untersuchung wurden weitere 225 $\delta^{13}C$- und 127 $\delta^{18}O$-Messungen an Karbonaten sowie über 500 $\delta^{13}C$-Messungen an organischem Kohlenstoff (Kerogen, Bitumen, Bitumenfraktionen, Gagat) ausgeführt (einschl. Wiederholungs- u. Kontrollmessungen). Organisch-chemische und petrographische Analysen und δD-Messungen an Kerogen und Bitumen beschränkten sich auf insgesamt 23 ausgewählte Proben bituminöser Gesteine des Posidonienschiefers der Bohrungen 1002 u. 1005 und 13 Gagat-Proben. Neben rund 90 Messungen von Karbonat-, org.C- und Extraktgehalt wurden für 20 Proben Haupt- und einige Spurenelemente und für 16 Ölschiefer-Proben der Pyritgehalt bestimmt.

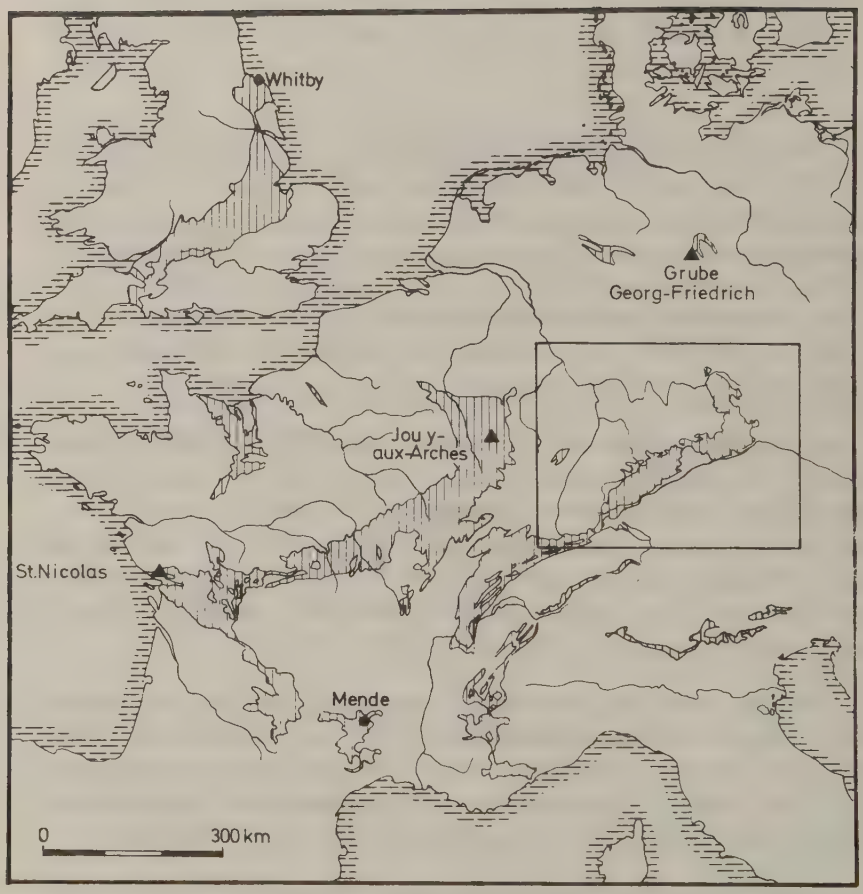


Abb. 4 u. 5 Regionale Übersicht

schraffiert: Ausbiß des Jura

punktiert: " " Lias

Lokalitäten:

Sterne: Isotopenanalysen, org.-chem. u. petrogr. Untersuchungen
— vollständig geprobte Profile

Kreise: " — vollständig geprobte Profile

Quadrate: " nur an Karbonaten, vollst. Profile

Dreiecke: " nur an ausgewählten Proben

Trimeusel
Main
Rhein
Neckar
Krickelsdorf
Steingraben
Aufkirchen
Gammelshausen 1006
Nürtingen 1005
Mössingen 1003
Zimmern 1002
Dotternhausen 1001
Donau
Gipf
0
50 km

Abb.5

Lokalitäten

Bohrungen	Meßtischblatt	Rechtswert	Hochwert	Literatur
1001 Dotternhausen	7718 Geislingen	3485700	5343400	Kleiber 1978
1002 Zimmern	7619 Hechingen	3495750	5353020	Kleiber 1976+
1003 Mössingen	7520 Mössingen	3504305	5364150	Küspert 1977
1005 Nürtingen	7322 Kirchheim u. Teck	3527610	5385540	Roscher 1976+
1006 Gammelshausen	7323 Weilheim a.d. Teck	3548010	5390085	Roscher 1976+

+unveröffentlichte Bohrkernbeschreibung

Tab.4

Geländeaufschlüsse

Mössingen	Steinbruch der Fa. Steidle bei Mössingen, südl. der Straße nach Ofterdingen, Südwürttemberg-Hohenzollern	Einsele & Mosebach 1955
Aufkirchen	Karl Weinländer Hof, Aufkirchen, südwestl. des Hesselbergs, Mittelfranken	Roscher 1983
Steingraben	linker Seitenbach des Steingrabens westl. Engelthal, Mittelfranken	Urlichs 1971

Krickelsdorf	nördl. Dorfrand von Krickelsdorf, nördl. Gebenbach, Oberpfalz	Schnittmann 1971
Trimeusel	am Main bei Nedensdorf, westl. Staffelstein, Oberfranken	Schirmer 1974
Grube Georg Friedrich	ca. 8 km nördl. Goslar, 4 km östl. Dörnten, Niedersachsen	---
Whitby	Küste bei Port Mulgrave und Whitby (Profil nordwestl. der Peak Fault), Yorkshire, England	Howarth 1962
Mende	Bramont-Bach südl. St. Étienne-du-Valdonnez und Truc de Balduc bei Mende, Dép. Lozère, Südfrankreich	Riegraf 1980
St. Nicolas	Anse St. Nicolas, südöstl. Les Sables d'Olonne, Côte Vendée, Frankreich	Maupin 1975
Jouy aux Arches	südwestl. Metz, Lothringen, Frankreich	---
Gipf	kleine Tongrube westl. Gipf, Kanton Aargau, Schweiz	Rieber 1973

Tab.4

4 VORBEMERKUNGEN

GRUNDLEGENDES ZUR ISOTOPENGEOCHEMIE

Sowohl chemische Reaktionen als auch physikalische Vorgänge können von Fraktionierungsvorgängen begleitet sein, die geringe Verschiebungen in der Isotopenzusammensetzung der Elemente zwischen den beteiligten Phasen hervorrufen. Grundsätzlich unterscheidet man thermodynamische und kinetische Isotopieeffekte.

Thermodynamische Isotopieeffekte sind auf die Einstellung eines Gleichgewichts durch Isotopenaustausch zwischen zwei oder mehr Phasen gerichtet. Dabei ist Isotopengleichgewicht immer an chemisches Gleichgewicht gebunden. Hingegen kann chemisches Gleichgewicht ohne Isotopengleichgewicht bestehen. Das Ausmaß der Gleichgewichtsfraktionierung hängt im wesentlichen nur von der Temperatur ab.

Kinetische Isotopieeffekte kommen dagegen bei einseitig gerichteten und unvollständig ablaufenden Prozessen zum Tragen (z.B. Assimilation, Entgasung, Diffusion). Die Ursachen für Isotopenfraktionierungen sind beidesmal im Einfluß des Atomgewichts der Isotope auf Reaktionsraten oder mittlere Diffusionsgeschwindigkeiten der Molekeln zu suchen. Da in einem geschlossenen System die Zahl der Atome jedes stabilen Isotops konstant bleibt, lassen sich für chemische Reaktionen und auch physikalische Prozesse Isotopenbilanzen aufstellen. Die Grundlagen zur theoretischen Behandlung von Isotopieeffekten gehen auf UREY (1947), BIGELEISEN & MAYER (1947) und BIGELEISEN (1949) zurück. Eine ausführliche Darstellung findet sich bei ROGINSKI (1962).

Die Isotopenzusammensetzung eines Elements wird gemessen und angegeben als relative Abweichung des Isotopenverhältnisses der Probe von dem eines willkürlich gewählten Standards (delta-Skala):

$$\delta(\text{Probe}) = \frac{R(\text{Probe}) - R(\text{Standard})}{R(\text{Standard})} \cdot 1000‰$$

$R = {}^{13}C/{}^{12}C,\ {}^{18}O/{}^{16}O,\ D/H$ etc.

$\delta^{13}C$- und $\delta^{18}O$-Werte beziehen sich im folgenden wie üblich auf PDB, einen Kreide-Belemniten (CRAIG 1957), δD-Werten (und $\delta^{18}O$-Werten von Wässern) liegt als Standard SMOW (Standard Mean Ocean Water) zugrunde (CRAIG 1961a). Proben mit im Vergleich zu anderen Proben kleineren δ-Werten nennt man "isotopisch leichter", solche mit größeren δ-Werten "isotopisch schwerer".

Der Fraktionierungsfaktor α zwischen zwei beliebigen Phasen A und B ist definiert als:

$$\alpha(A/B) = \frac{R(A)}{R(B)}$$

und die Beziehung zwischen α- und δ-Werten demnach gegeben durch:

$$\alpha(A/B) = \frac{1000 + \delta(A)}{1000 + \delta(B)}$$

Als "Promill-Fraktionierung" bezeichnet man den Ausdruck $10^3 \ln\alpha$.
Für Δ- und δ-Werte bis zu etwa 10‰ gilt:

$$\Delta(A/B) = \delta(A) - \delta(B) \simeq 10^3 \ln\alpha(A/B)$$

Natürlicher Kohlenstoff setzt sich aus den stabilen Isotopen ^{12}C und ^{13}C zusammen, und zwar zu rund 98,9% aus ^{12}C und zu 1,1% aus ^{13}C (NIER 1950). Atmosphärisches CO_2 und daraus gebildete Substanzen führen ferner geringe Mengen des radioaktiven Isotops ^{14}C.

Isotopen-Häufigkeitsvariationen des Kohlenstoffs wurden zuerst von NIER & GULBRANSEN (1939) beschrieben. Weitere grundlegende Veröffentlichungen zur Isotopengeochemie des Kohlenstoffs gehen zurück auf MURPHEY (1941), MURPHEY & NIER (1941), WEST (1945), RANKAMA (1948a), BAERTSCHI (1952, 1953, 1957), WICKMAN (1952, 1953), CRAIG (1953, 1954) und LANDERGREN (1954). Ihre Arbeiten vermittelten eine ungefähre Vorstellung von der Bandbreite der in der Natur vorkommenden $\delta^{13}C$-Werte (nach neueren Ergebnissen etwa -90 bis +20‰; z. Vgl.: Meßgenauigkeit ± 0,1‰). Sie zeigten insbesondere, daß reduzierter Kohlenstoff (organische Substanzen) im allgemeinen wesentlich weniger ^{13}C enthält als oxidierter Kohlenstoff (CO_2, AGK u. Karbonate). Isotopenchemische Methoden bei der Bearbeitung geologischer Fragestellungen haben als erste RANKAMA (1948b, 1954) und WICKMAN (1956) angewendet.

Einführungen in die Isotopengeologie des Kohlenstoffs geben DEGENS (1969), SCHWARCZ (1969), HOEFS (1973), FAURE (1977). Speziell zu Fraktionierungsvor-

gängen in Organismen siehe SMITH (1972) und TROUGHTON (1972), zu Kerogenen siehe GALIMOV (1980). Eine Zusammenstellung von Fraktionierungsfaktoren für Kohlenstoff und andere wichtige Elemente haben FRIEDMAN & O'NEIL (1977) publiziert.

ZUR ORGANISCHEN SUBSTANZ

Der größte Teil des in der Erdkruste vorhandenen organischen Kohlenstoffs ist in Kerogenen gebunden. In Sedimentgesteinen, die nicht Erdöl-Speichergesteine sind, besteht das OM in der Regel zu 80-95% aus Kerogen, der Rest ist Bitumen. Ausnahmsweise können aber auch Humussubstanzen quantitativ bedeutsam sein.

Als "Bitumen" bezeichnet man in der Geochemie den Teil des OM, der sich mit inerten organischen Lösungsmitteln extrahieren läßt (diese Begriffsbestimmung entspricht nicht dem petrochemischen Sprachgebrauch). Er umfaßt im folgenden nur den nichtflüchtigen Extraktanteil. Humin- und Fulvosäuren sind direkt, Humin erst nach vorheriger saurer Hydrolyse in Alkalien löslich. Unter "Kerogen" wird das nicht extrahierbare und in Alkalien unlösliche OM verstanden.

Die Bezeichnung "bituminös" bezieht sich hier auf org.C-reiche Sedimente (ab ca. 2% org.C bei Tonen und Mergeln und ca. 0,5% bei Kalken), deren OM wasserstoffreich genug ist, um bei der Pyrolyse nennenswerte Mengen öliger Schwelprodukte zu liefern. Bituminöse Tone und Mergel werden als "Ölschiefer" zusammengefaßt. Beide Begriffe sind freilich insofern irreführend, als der größte Teil des OM primär-bituminöser Gesteine in Form von Kerogen vorliegt (im Posidonienschiefer rund 90%). Dieses wandelt sich erst durch Temperatureinwirkung teilweise in öl- oder asphaltähnliche Bitumina um.

Der allgemeinere Ausdruck "Schwarzschiefer" ist unbefriedigend, da die oft dunkle Farbe OM-reicher Gesteine vielfach erst durch feinverteilte Sulfide zustande kommt. Die verschiedenen Definitionen von "Sapropelit" stellen meist auf bestimmte Ablagerungsbedingungen ab, wobei das OM mehr bituminöser oder mehr kohliger Natur sein kann. Leider hat sich die neutrale Kennzeichnung primär OM-reicher Gesteine als "Kerogen-Gestein" (DOWN & HIMUS 1940) oder "Kerogenit" bisher nicht durchgesetzt.

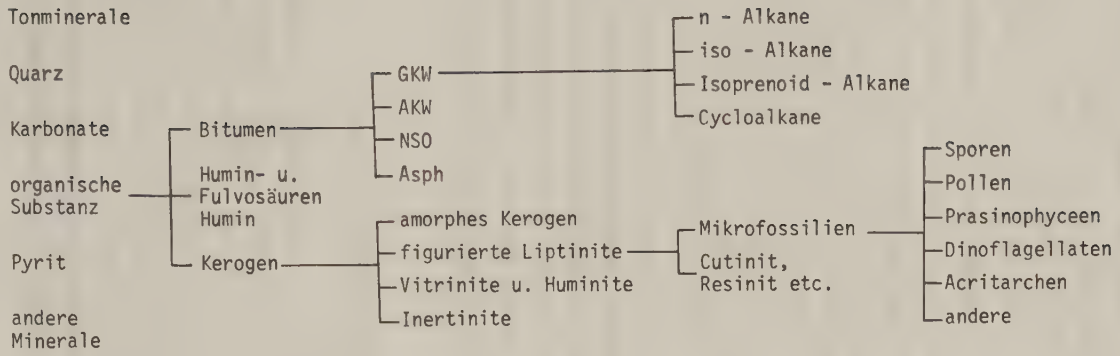


Abb.6

Vereinfachte Klassifikation sedimentorganischen Materials

Zur Klassifikation OM-reicher Sedimente siehe DOWN & HIMUS (1940), BITTERLI (1963a), COMBAZ (in: ALPERN 1975). Ein einfaches Gliederungsschema sedimentorganischer Substanzen, wie es nachfolgend zugrunde gelegt ist, gibt Abb.6. Darin wurde auf die Ausgliederung von Gasen bzw. flüchtigen Bestandteilen verzichtet. Mit Isoprenoid-Alkanen sind azyklische Isoprenoide gemeint. Zusammenfassende Darstellungen der organischen Geochemie geben BREGER (1963), EGLINTON & MURPHY (1969), TISSOT & WELTE (1978) und DURAND (1980). Zur Petrographie sedimentorganischen Materials siehe ALPERN (1975).

Bitumen und Kerogen bilden die Hauptbestandteile des OM im Posidonienschiefer. Leichtflüchtige Verbindungen und humose Substanzen fallen mengenmäßig nicht ins Gewicht und blieben unberücksichtigt. DURAND & ESPITALIÉ (1972) untersuchten eingehend flüchtige Kohlenwasserstoffe (C_1 bis C_{15}) und CO_2 im bituminösen Unter-Toarcium des Pariser Beckens. Bei geringem Inkohlungsgrad ist die Menge des nichtflüchtigen Bitumens dort mehr als zehnmal so groß wie die der flüchtigen Kohlenwasserstoffe. Humin- und Fulvosäuren machen nach HUC & DURAND (1977) nur 0,3-2% des gesamten OM aus. Auf ihre Abtrennung vom Kerogen konnte daher hier verzichtet werden.

Ergänzend zu den Isotopenanalysen ($\delta^{13}C$ u. δD) wurden der org.C- und Extraktgehalt bestimmt und sowohl Bitumen als auch Kerogen durch EA und IR charakterisiert. Bitumen wurde mittels Säulenchromatographie in 4 Fraktionen aufgetrennt und gesättigte Kohlenwasserstoffe (n-Alkane u. Isoprenoid-Alkane) gaschromatographisch analysiert, Kerogen mikroskopisch untersucht. Analysen von Gagat umfaßten im wesentlichen Isotopenzusammensetzung und EA.

DAS FAZIESTYPEN-KONZEPT

Wie sich im Lauf der Untersuchungen herausstellte, zeigen alle Profile durch das bituminöse Unter-Toarcium systematische $\delta^{13}C$-Variationen des OM von mehreren Promill. Zumindest in Süddeutschland sind sie von praktisch genau parallelen $\delta^{13}C$-Variationen des Karbonats der Ölschiefer begleitet (Abb.7-12). Für den schwäbischen Posidonienschiefer stellt sich der Verlauf der $\delta^{13}C$-Kurven wie folgt dar:

Abnahme des $\delta^{13}C$ auf ungewöhnlich niedrige Werte unmittelbar über dem Fleins; minimales $\delta^{13}C$ im Unteren Schiefer; rascher Anstieg zwischen Unterem

Stein und Steinplatte; maximale Werte um den Oberen Stein herum; um mittlere Werte schwankendes $\delta^{13}C$ im Oberepsilon.

Diese $\delta^{13}C$-Variationen gehen auf großräumige, langdauernde, gerichtete Veränderungen der Ablagerungsverhältnisse zurück. Hierfür spricht u.a., daß sie sich zu Veränderungen von Fauna und Flora, der Fossilerhaltung, sedimentologischer Merkmale und der Paläogeographie in Beziehung bringen lassen. Daher erschien es angebracht, drei Faziesabschnitte A, B und C im Posidonienschiefer zu unterscheiden (Abb.7-9 u.12), deren Charakteristika in den folgenden Kapiteln und in der zusammenfassenden Diskussion im einzelnen erläutert werden.

Fazies A umfaßt den Bereich mit auffallend niedrigem $\delta^{13}C$ (unterer Mittelepsilon), Fazies B denjenigen mit dem höchsten $\delta^{13}C$ (oberer Mittelepsilon) und Fazies C den Abschnitt mit intermediären $\delta^{13}C$-Werten (Oberepsilon). Obwohl Fazies B u. C wertemäßig nur wenig differieren, schien diese Einteilung gerechtfertigt, zumal sich Mittel- und Oberepsilon paläontologisch und petrographisch in mancher Hinsicht deutlich voneinander unterscheiden. Eine Untergliederung in B u. C ist zwar überall in Württemberg durchführbar, möglicherweise jedoch nicht im gesamten Ablagerungsgebiet (z.B. Yorkshire, Abb.11). Den durch das $\delta^{13}C$ dokumentierten langfristigen Änderungen der Sedimentationsbedingungen überlagern sich kurzfristige Schwankungen, die zur Bildung von Warvenschichtung, Kalkbänken, Schill-Lagen, Bioturbations- und Aufarbeitungshorizonten etc. führten.

Für die drei Faziestypen wurden folgende ungefähre $\delta^{13}C$-Wertebereiche festgelegt:

	Karbonat	Kerogen
Fazies A	< -0,5‰	< -30,0‰
Fazies B	> +1,0‰	> -28,5‰
Fazies C	-0,5 bis +1,0‰	-30,0 bis -28,5‰

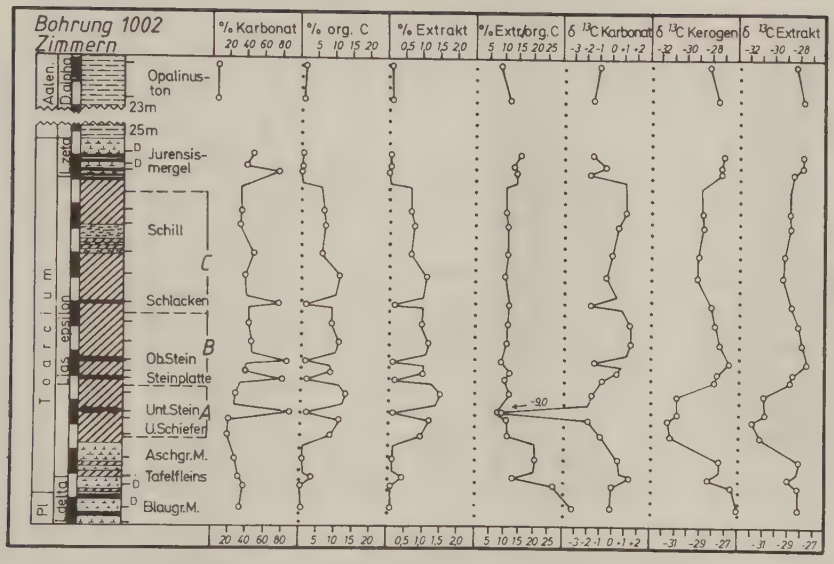
Einige Werte des Faziesabschnitts C fallen etwas außerhalb des angenommenen Bereichs, jedoch wurden nie ausgesprochene Extremwerte beobachtet. In keinem Fall traten in Fazies A Werte auf, wie sie für B typisch sind und umgekehrt. Es sei betont, daß zwischen den Faziesbereichen ausgeprägte Übergänge existieren und es daher wenig sinnvoll ist, scharfe Grenzen ziehen zu wollen.

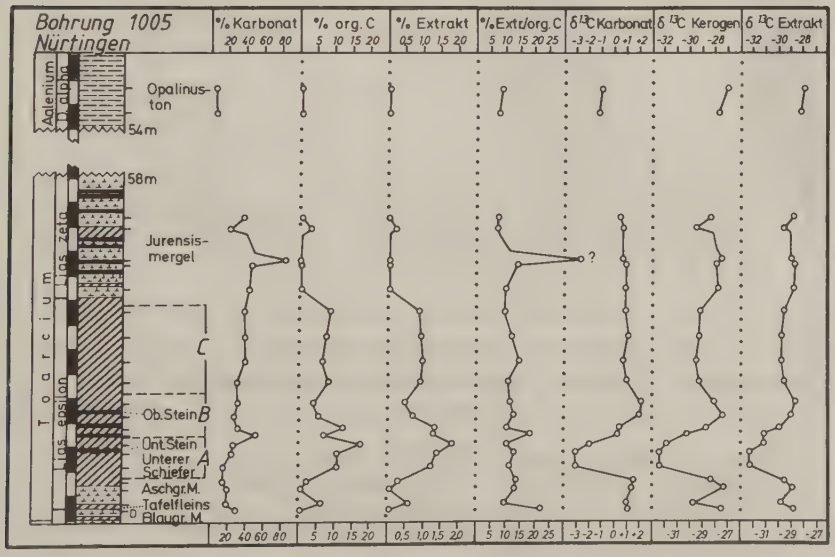
Probengröße und Probendichte beeinflussen den Verlauf der $\delta^{13}C$-Kurven offenbar nicht wesentlich. So repräsentieren die Proben der Bohrungen 1002 u. 1005 jeweils ca. 3-4 cm des Profils, die Proben der Bohrungen 1001, 1003 u. 1006 dagegen jeweils nur etwa 0,5 cm. Während normalerweise in Dezimeter- bis Meterabständen geprobt wurde, machten sich bei engständigerer Probennahme (5-10 cm) gewisse Fluktuationen bemerkbar, die grundsätzliche Form der $\delta^{13}C$-Kurve blieb aber auch in diesem Fall erhalten (Unterer Schiefer von 1006, Abb.12). Sofern das $\delta^{13}C$ von Feinschicht zu Feinschicht variiert, wurden diese Schwankungen durch den Umfang der einzelnen Proben offenbar weitestgehend eliminiert.

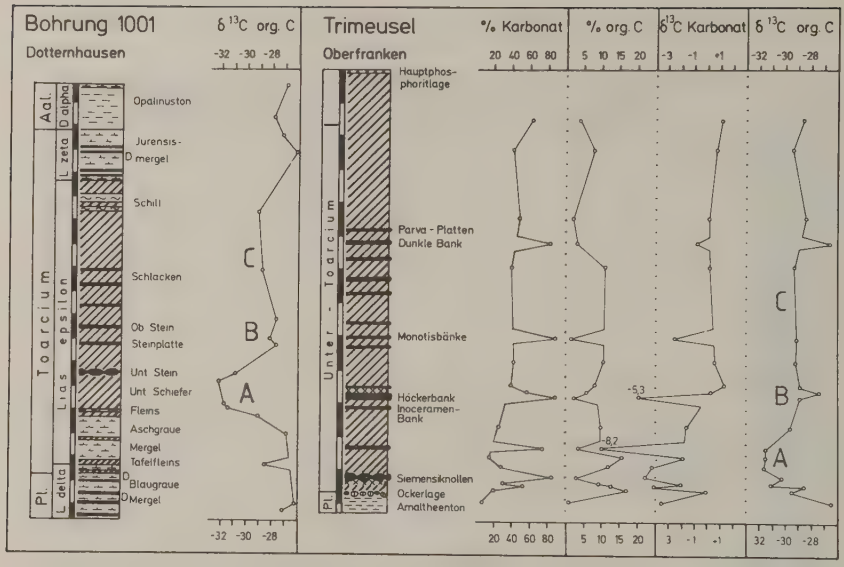
Erwähnt werden muß, daß v.GAERTNER & SCHMITZ (1963) im norddeutschen Posidonienschiefer aufgrund von DTA zwei Typen von organischer Substanz unterschieden haben, die sie mit A u. B kennzeichneten. Höchstwahrscheinlich hat diese Unterteilung nichts mit der hier vorgenommenen Faziesgliederung zu tun.

Alle in den Abbildungen dargestellten Korrelationsgeraden wurden nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet. Statistische Angaben zur Streuung von Meßdaten beziehen sich durchweg auf 1σ. Wichtige Publikationen wurden vollständig bis Mitte 1980 berücksichtigt.

Abb.7 u. 8


Bohrung 1002
Zimmern
% Karbonat
% org. C
% Extrakt
% Extr./org.C
δ 13C Karbonat
δ 13C Kerogen
δ 13C Extrakt
Aalen.
D alpha
Opalinus-ton
23m
25m
Jurensis-mergel
zeta
Schill
C
Schlacken
Lias epsilon
B
Ob.Stein
Steinplatte
Unt.Stein
U.Schiefer
A
Aschgr.M.
Tafelfleins
Blaugr.M.
Pl
Kaelia
Toarcium
-90


Bohrung 1005
Nürtingen
% Karbonat
% org. C
% Extrakt
% Extr./org.C
δ 13C Karbonat
δ 13C Kerogen
δ 13C Extrakt
Aalenium
D alpha
Opalinus-ton
54m
58m
Jurensis-mergel
zeta
Toarcium
Lias epsilon
C
Ob.Stein
B
Unt.Stein
Unterer Schiefer
A
Aschgr.M.
Tafelfleins
Blaugr.M.
?



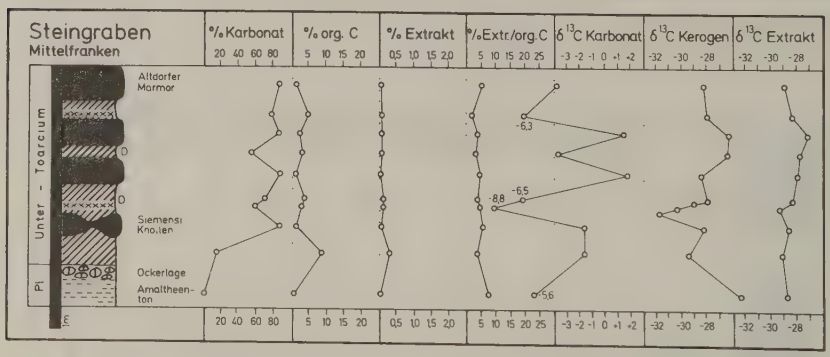
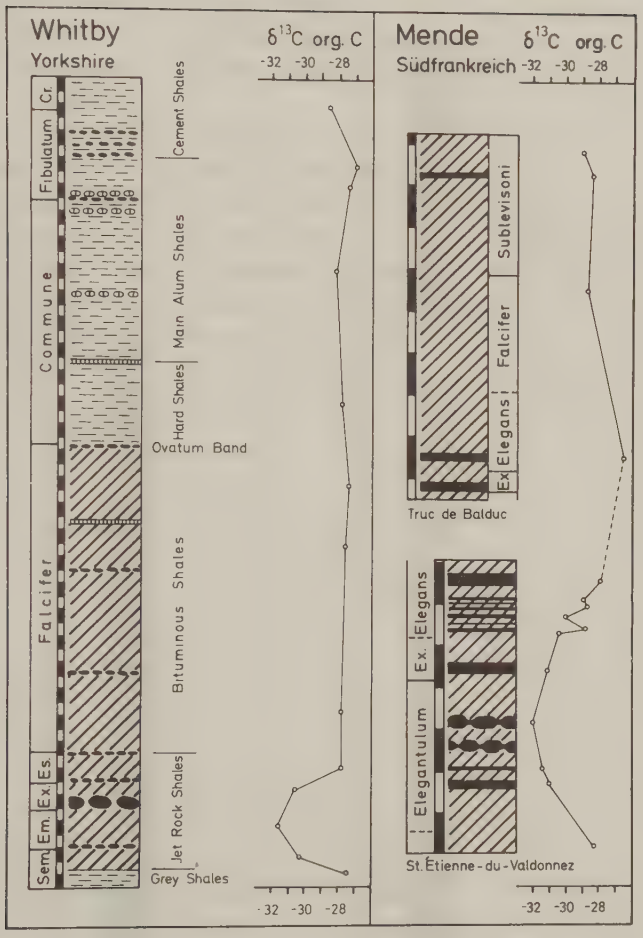


Abb.7-11 Isotopenzusammensetzung des organischen Kohlenstoffs (Kerogen u. Bitumen bzw. org.C-gesamt) und des Karbonat-Kohlenstoffs, Karbonat-, org.C- und Bitumengehalt im oberen Lias und unteren Dogger alpha der Bohrungen 1001, 1002, 1005 und der Aufschlüsse Trimeusel, Steingraben, Whitby u. Mende.

Profil Trimeusel nach Schirmer (1974) u. Roscher (1983)
" Steingraben nach Urlichs (1971) u. Roscher (1983)
" Whitby nach Howarth (1962), Stratigraphie z.T. verändert nach Weitschat (1973) u. Howarth (1978)
" Mende nach Riegraf (1980)

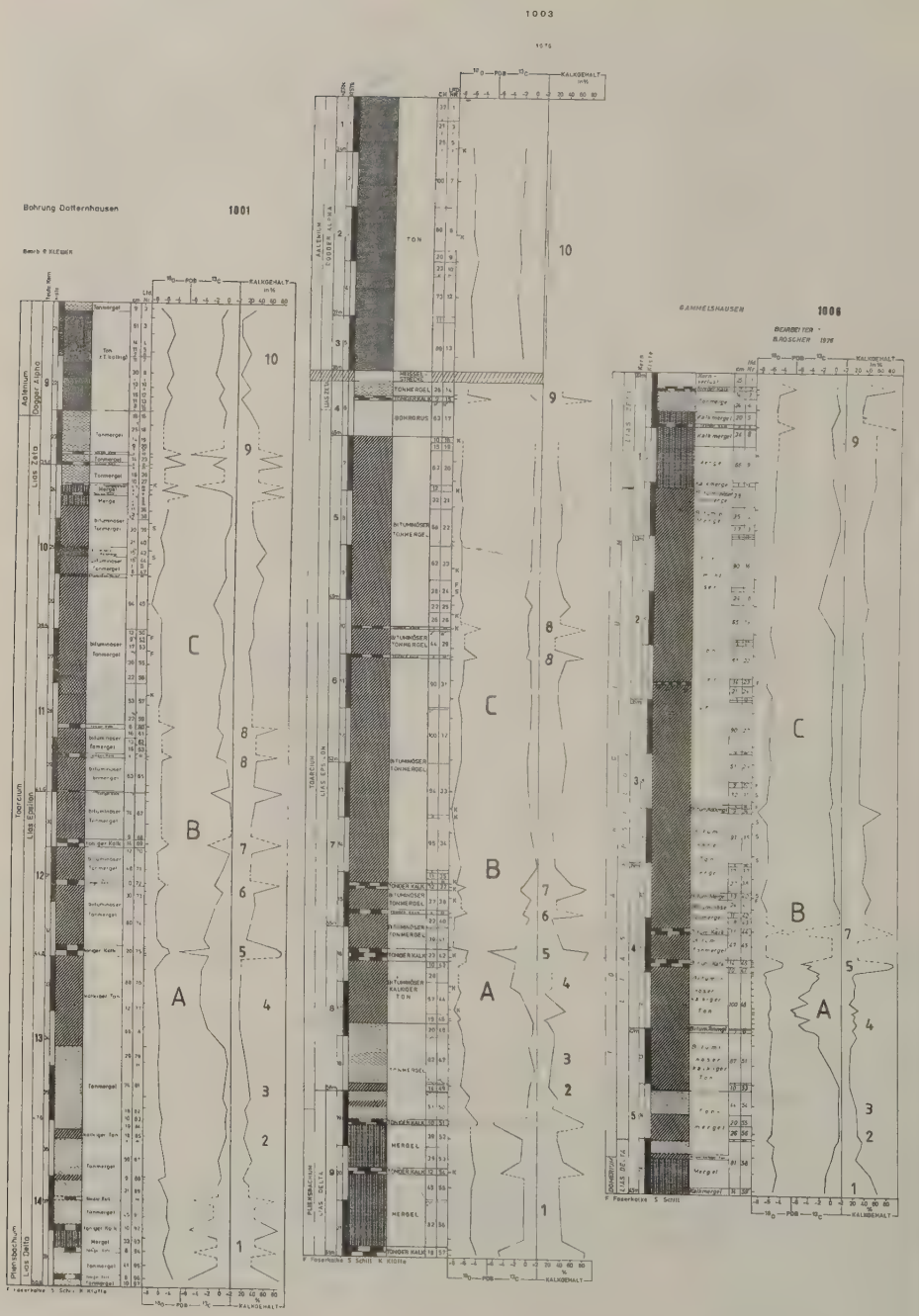
Maßstab: vgl. Metermaß D = Dolomit

Abb.11



Ammoniten-Subzonen: Sem: Semicelatum
Em: Elegantulum
Ex: Exaratum
Es: Elegans
Cr: Crassum

Abb. 12


1003
Bohrung Dollernhausen
1001
Bemb & KLEBER
GAMMELSHAUSEN
1006
BICKBERG · BROSCHER 1976
KALKGEHALT in %
A
B
C
TON
BOHRBURUS
MERGEL
Toarcium
Lias Epsilon
Lias Delta
Pliensbachium
Lias Zeta
Aalenium
Dogger Alpha

Isotopenzusammensetzung der Karbonatfraktion (Gesamtkarbonat) und Karbonatgehalt im oberen Lias und unteren Dogger alpha der Bohrungen 1001 Dotternhausen, 1003 Mössingen u. 1006 Gammelshausen (aus: KÜSPERT 1977).
Jeweils links: $\delta^{18}O$, Mitte: $\delta^{13}C$, rechts: % Karbonat.
S: Schill-Lagen, F: Faser- u. Nagelkalke, K: Klüfte.
Probenpunkte sind durch waagrechte Striche markiert.
1: Blaugraue Mergel und Costatenkalke 2: Tafelfleins
3: Aschgraue Mergel 4: Unterer Schiefer 5: Unterer Stein
6: Steinplatte 7: Oberer Stein 8: Schlackenbänke
9: Jurensismergel 10: Opalinuston

---

5 KARBONATE

5.1 PETROGRAPHIE UND KARBONATGEHALT

PETROGRAPHIE

Die röntgendiffraktometrische Untersuchung der Sedimentproben ergab, daß in den Ölschiefern fast immer mehr oder weniger reiner Calcit das bei weitem vorherrschende Karbonatmineral ist. Die Lage des 10.4-Reflexes weist auf einen Mg-Gehalt unter 2 Mol% hin. Im Gegensatz zu den bituminösen Kalken führen die Schiefer häufig untergeordnet einige Prozent Dolomit, und zwar anscheinend vorzugsweise in Fazies A. Dieser Dolomit dürfte überwiegend in Form authigener Rhomboeder mit Größen meist um 10 µm vorliegen (KÜSPERT 1977).

Nur in bituminösen Mergeln der Altdorfer Schwelle (Steingraben, Abb.10, Kap.4) wurde in zwei Fällen reichlich Dolomit gefunden. Über eisenhaltige Dolomite bzw. Ankerite im Altdorfer Lias haben bereits SALGER & SCHMIDT-KALER (1973) berichtet. Im norddeutschen Posidonienschiefer stellte SCHMITZ (in: v.GAERTNER et al. 1968) neben Calcit und Dolomit vereinzelt in geringen Mengen Ankerit, Siderit und Manganspat fest. Nach KUNZ & BAUSS (1975) beobachtet man im Nordteil der DDR eine zunehmende Dolomitisierung mit Annäherung an den Beckenrand, wobei sich das Calcit/Dolomit-Verhältnis von 7,3 im Westen auf 0,1 im Osten verringert. Außer Calcit und Dolomit kommt z.T. etwas Siderit vor.

Bemerkenswerterweise enthalten im württembergischen Raum die nichtbituminösen Blaugrauen Mergel des obersten Lias delta und die Jurensismergel des Mittel- und Oberzeta oft reichlich Dolomit. Hingegen weisen Aschgraue Mergel (Unterepsilon) und Variabilismergel (Unterzeta der Bohrung 1005) nur wenig oder keinen Dolomit auf (dolomitreiche Partien sind in Abb.7-11, Kap.4 mit D gekennzeichnet). Mit dem Einsetzen der bituminösen Fazies scheint der Dolomitanteil in der KF stets drastisch zurückzugehen. Die Tatsache, daß die frühdiagenetisch zementierten Kalke des Delta und Zeta dolomitfrei sind, spricht für eine verhältnismäßig späte Dolomitisierung der Mergel.

Offenbar handelt es sich immer um ungeordneten Ca-Dolomit, da der 10.4-Reflex um etwa 0,1-0,2° (2θ, CuKα) zu kleineren Winkelwerten verschoben ist (Ca-Überschuß um 5 Mol%). Ca-Dolomite dieser Zusammensetzung sind im marinen

Milieu weit verbreitet (LIPPMANN 1973). Eine merkliche Verbreiterung des 10.4-Reflexes deutet auf Zonarbau hin (mündl. Mitteilung F. LIPPMANN 1980). Aus diesem Grund ist die röntgenographische Ermittlung des Dolomitgehalts nur größenordnungsmäßig möglich.

Für einige dolomitreiche Proben wurde der Dolomitanteil quantitativ bestimmt (Tab.5, Kap.5.2) und zwar sowohl röntgenographisch nach der Methode von WEBER & SMITH (1961) als auch naßchemisch unter Ausnutzung der unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten von Calcit und Dolomit bei der Phosphorsäure-Aufbereitung (vgl. Kap.2). Obwohl die Ergebnisse erwartungsgemäß erheblich differieren, ist ersichtlich, daß Dolomit mehr als die Hälfte der KF ausmachen kann. Behandlung der Proben mit verd. CH_3COOH bzw. HCl und Bestimmung des gelösten Ca und Mg mittels AAS führte zu inkonsistenten Resultaten, da wahrscheinlich Mg aus Tonmineralen in Lösung geht (vgl. SALGER & SCHMIDT-KALER 1973).

Die Zusammenstellung der wenigen Proben, für die auch RFA-Werte vorliegen, ergibt folgendes Bild:

Probe	%Dolomit$^+$	% Fe_2O_3^{x}	% MgO^x
Mittelwert nicht-dolomit. Mergel	-	7,1	3,9
211	11,0	9,7	4,0
344	23,7	10,9	6,3
106	34,3	16,7	11,3

+ Durchschnitt der Werte von Tab.5, umgerechnet auf Gesamtgestein

x umgerechnet auf CaO-freien Glührückstand

Danach steigt der Fe-Gehalt (und der Mg-Gehalt) annähernd linear mit dem Dolomitgehalt an. Anscheinend hat man es mit eisenreichem Ca-Dolomit zu tun. Extrapolation der Korrelationsgeraden führt nach Umrechnung zu einem Ersatz von Mg durch Fe in der Gegend von 20%. Die offensichtlich weite Verbreitung von Dolomit im Lias zeta und obersten Lias delta haben weder BRUDER (1968) noch JOACHIM (1970) erkannt.

Das Karbonat des Posidonienschiefers besteht aus Partikeln mit Korngrößen meist zwischen 1 u. 100 µm, häufig um 10 µm (mündl. Mitteilung Ch. HEMLEBEN

1980). Lichtmikroskopische Untersuchungen (EINSELE & MOSEBACH 1955, SCHMITZ in: v.GAERTNER et al. 1968) geben nur wenig Aufschluß über die Herkunft des kalkigen Materials. Auf die gesteinsbildende Rolle von Coccolithen haben zuerst MÜLLER & BLASCHKE (1969, 1971) aufmerksam gemacht. GRÖN et al. (1974) beschreiben die Coccolithophoriden-Flora einer Probe aus dem Mittelepsilon von Holzmaden. Eine ausführliche Arbeit über die Coccolithen des französischen Unter-Toarcium liegt von GOY et al. (1979) vor.

HEMLEBEN et al. (1980) haben systematisch eine große Anzahl von Bohrkernproben aus dem schwäbischen Posidonienschiefer mit dem Raster-Elektronenmikroskop untersucht und sind dabei zu folgenden Ergebnissen gekommen: Die KF der Ölschiefer besteht zu wechselnden Anteilen aus Nannofossilien (Coccolithen und Schizosphaerellen), detritischen Komponenten (wie Prismen von Inoceramenschalen), Mikrit und Zement. Als Hauptlieferant des Karbonats ist vor allem im Mittelepsilon (Fazies A u. B) das kalkige Nannoplankton anzusehen. Im Oberepsilon spielt feiner Bruchschill eine größere Rolle als im Mittelepsilon, jedoch dürfte auch hier das Nannoplankton insgesamt gesehen überwiegen.

Neben einer einigermaßen artenreichen Coccolithenflora mit den Hauptarten *Bicutum dubium* und *Lotharingius hauffii* tritt in großen Mengen *Schizosphaerella punctata* auf. Es handelt sich um ein Nannofossil unsicherer systematischer Zugehörigkeit, das sehr wahrscheinlich zum Phytoplankton gerechnet werden muß (mündl. Mitteilung Ch. HEMLEBEN 1979). Wegen der von Feinschicht zu Feinschicht stark wechselnden Zusammensetzung des Karbonats und des infolge der geringen Probengröße zwangsläufig stichprobenartigen Charakters der Untersuchung sind für größere Profilabschnitte repräsentative Aussagen schwierig zu treffen. Dennoch läßt sich sagen, daß, makroskopisch betrachtet, das Verhältnis Coccolithen/Schizosphaerellen sowie Diversität und Artenspektrum der Coccolithenflora in den Faziesabschnitten A, B u. C so gut wie gleich sein dürften.

Auch der relative Anteil des Nannoplanktons am Gesamtkarbonat bleibt offenbar das ganze Profil hindurch im wesentlichen unverändert. Hierfür spricht u.a. die Tatsache, daß die durchschnittliche "Suchzeit" nach Nannofossilien im REM bei Proben aus dem Unteren Schiefer etwa doppelt so groß ist wie bei Proben aus hangenden Profilabschnitten (HEMLEBEN et al. 1980), die sich durch etwa doppelt so hohen Kalkgehalt auszeichnen (vgl. unten).

Zu den gleichen Ergebnissen gelangte Ch. HEMLEBEN bei der Untersuchung einer Reihe ausgewählter Proben der Bohrungen 1002 u. 1005: Ein Zusammenhang zwischen der Beschaffenheit des Karbonats und dessen Kohlenstoff-Isotopenzusammensetzung ist nicht feststellbar.

Aragonit fehlt in den Ölschiefern so gut wie völlig. Auch gibt es keine Hinweise auf einen primär hohen Aragonitgehalt des Sediments. Die mikritischen bis sparitischen Stinkkalke des Lias epsilon sind von EINSELE & MOSEBACH (1955), KLEIBER (1978) und HEMLEBEN et al. (1980) eingehend beschrieben worden. Sie sind hinsichtlich der Herkunft des sedimentierten Karbonats grundsätzlich ähnlich zusammengesetzt wie die Ölschiefer, aber durch Zementation und Rekristallisation unterschiedlich stark überprägt.

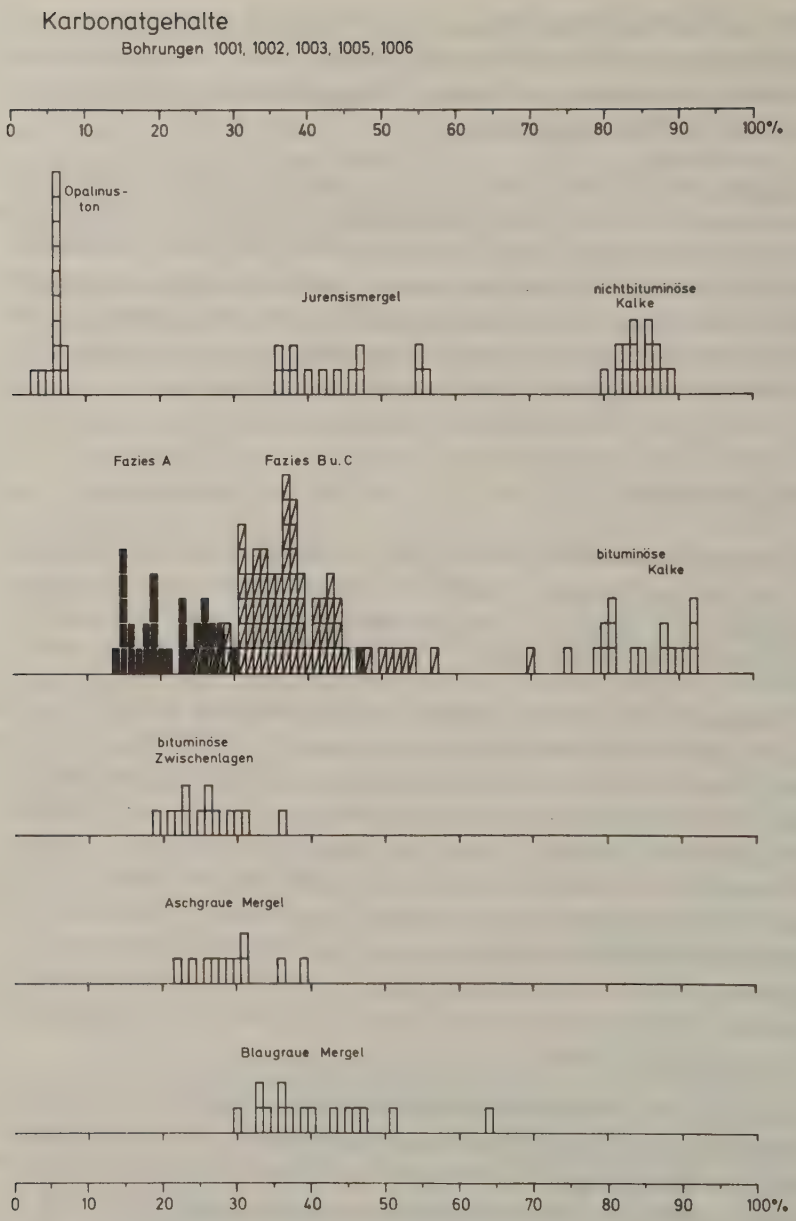
KARBONATGEHALT

Karbonatgehalte sind in Abb.7-10,12, Kap.4 dargestellt, einen Überblick gibt die Häufigkeitsverteilung in Abb.13. Für dolomitführende Gesteine sind die angegebenen Karbonatgehalte immer geringfügig zu hoch, da CO_2-Ausbeuten auf $CaCO_3$ umgerechnet wurden (Kap.2).

Man erkennt eine deutliche Abnahme des Karbonatgehalts von den Blaugrauen Mergeln über die Aschgrauen Mergel zum Unteren Schiefer (Fazies A) mit durchschnittlich nur noch 18-22% Karbonat. Beginnend etwa mit dem Unteren Stein steigt der Karbonatgehalt auf im Mittel 38-41% in Fazies B u. C. Vergleichbare Werte haben auch BRUDER (1968) und JOACHIM (1970) erhalten. Anzeichen für verstärkte Kalklösung im Bereich des Unteren Schiefers wurden nicht gefunden (HEMLEBEN et al. 1980). Im Übergang graue Mergel - bituminöse Schiefer ist meistens ein geringer Rückgang des Karbonatgehalts zu beobachten (vgl. bes. Abb.12, Kap.4). Eindeutige regionale Veränderungen des Karbonatgehalts innerhalb lithologischer Einheiten konnten im Bereich der Bohrungen 1001-1006 nicht festgestellt werden.

Der Nomenklatur von FÜCHTBAUER & MÜLLER (in: v.ENGELHARDT et al. 1967-73) zufolge sind die Ölschiefer der Fazies A größtenteils als kalkige Tonsteine (10-25% Karbonat), Schiefer der Fazies B u. C sowie graue Mergel aber in der Regel als Tonmergel (25-50% Karbonat) anzusprechen. Die Stinkkalke des Lias epsilon, meist tonige Kalke (75-90% Karbonat), streuen aufgrund ihrer verschiedenartigen Genese etwas stärker als die nichtbituminösen Kalke (Costatenkalke

Abb. 13



Häufigkeitsverteilung des Karbonatgehalts für den oberen Lias und unteren Dogger alpha Württembergs. (1 Kästchen = 1 Probe)
Nichtbituminöse Kalke: Lias delta + Lias zeta.

und Lias zeta-Kalke), wobei frühdiagenetisch zementierte Kalke im allgemeinen den höchsten Kalkgehalt aufweisen.

Wie aus Abb.16, Kap.6.1 ersichtlich, besteht keine klare funktionelle Abhängigkeit zwischen Karbonatgehalt und $\delta^{13}C$. Vielmehr macht sich nur ein allgemeiner Trend zu geringerem Kalkgehalt in Fazies A bemerkbar. Zwischen Fazies B und C existieren keine systematischen Unterschiede im Karbonatgehalt. Dies deutet m.E. darauf hin, daß, wie im Mittelepsilon, auch im Oberepsilon das Nannoplankton als hauptsächlicher Kalklieferant fungiert hat. Selbst in den Posidonienschill-Lagen des Oberepsilon liegt der Kalkgehalt nur wenig höher als in den benachbarten Schiefern (KÜSPERT 1977), eine Feststellung, die schon HAUFF (1921) gemacht hat. Die Tonmergel-Einschaltungen im Opalinuston ergaben Kalkgehalte um 25%.

Die Verhältnisse in Oberfranken (Trimeusel, Abb.9, Kap.4) entsprechen weitgehend denen Württembergs, auch hier erreicht der Karbonatgehalt ein Minimum in Fazies A. In der Altdorfer Gegend (Steingraben, Abb.10, Kap.4) sind die mächtigen Stinkkalkbänke nur durch dünne bituminöse Kalkmergel-Zwischenlagen voneinander getrennt. Kalkarme Schiefer, vergleichbar denen des Unteren Schiefers, bleiben anscheinend auf das Liegende der Siemensi-Knollen beschränkt.

Im norddeutschen Posidonienschiefer haben BKB & VEBA (1977) zwischen 10 u. 44%, meist 12-24% Karbonat gefunden. Für die französische Ölschiefer geben TISSOT et al. (1971) 10-30% Calcit an. In Yorkshire (Whitby) ist die Beziehung zwischen Karbonatgehalt und $\delta^{13}C$ offenbar genau entgegengesetzt: Der Bereich mit geringem $\delta^{13}C$ (Jet Rock Shales) weist bis zu 19% Karbonat auf, während man im Hangenden bituminöse Tone mit meist nicht mehr als 3% Karbonat vorfindet (GAD et al. 1969). Die nichtbituminösen Tonmergel von St. Nicolas ergaben Kalkgehalte zwischen 21 u. 39% (Mittelwert 28%).

FAZIT

Das Karbonat der Ölschiefer besteht aus mehr oder weniger reinem Calcit und z.T. untergeordnet etwas Dolomit. Nur im Bereich der Altdorfer Schwelle tritt vereinzelt reichlich Dolomit auf. Blaugraue Mergel und Jurensismergel führen häufig erhebliche Mengen von offenbar eisenreichem Ca-Dolomit. Als Hauptlieferant des Karbonats der Schiefer kann kalkiges Nannoplankton (Coccolithen und Schizosphaerellen) angesehen werden. Weder der relative Anteil

des Nannoplanktons am Gesamtkarbonat noch Diversität oder Artenzusammensetzung der Nannoflora lassen sich mit den beobachteten $\delta^{13}C$-Variationen in Beziehung bringen. Der Karbonatgehalt erreicht mit durchschnittlich 18-22% ein Minimum im Unteren Schiefer (Fazies A) und ist dort nur etwa halb so hoch wie in Fazies B u. C.

5.2 KOHLENSTOFFISOTOPE

EINLEITUNG

Die Isotopenzusammensetzung von sedimentärem Karbonat hängt bei Bildung im Isotopengleichgewicht vor allem vom $\delta^{13}C$ des gelösten $CO_3^=$, zusätzlich aber auch von der Art des Karbonats und von der Temperatur ab. Bei ungleichgewichtiger Abscheidung treten kinetische bzw. metabolische Isotopieeffekte hinzu. Ferner muß mit nachträglichem Isotopenaustausch mit der umgebenden Lösung gerechnet werden.

Voraussetzung für das Verständnis des Nachfolgenden ist die Kenntnis der Fraktionierungsfaktoren im Gleichgewichtssystem:

$$CO_2(Gas) - CO_2(gelöst) - HCO_3^- - CO_3^= - CaCO_3(fest)$$

Die betreffenden Werte wurden experimentell ermittelt und sind in Form der Promill-Fraktionierung angegeben, sie beziehen sich auf 20°C:

CO_2(gelöst) / CO_2(Gas): +0,6 (bei 7°C; WENDT 1968)
HCO_3^- / CO_2(Gas): +8,3 (EMRICH et al. 1970)
$CO_3^=$ / CO_2(Gas): +8,0 (THODE et al. 1965)
Calcit / CO_2(Gas): +10,1 (EMRICH et al. 1970)

Im Gleichgewichtsfall nimmt der ^{13}C-Gehalt also von CO_2 über HCO_3^- zu $CaCO_3$ hin zu. Praktisch sind nur die Fraktionierungen HCO_3^-/CO_2 und $CaCO_3/CO_3^=$ von Bedeutung, wobei lediglich erstere nennenswert temperaturabhängig ist. Übereinstimmend mit EMRICH et al. (1970) geben MOOK et al. (1974) für die Fraktionierung HCO_3^-/CO_2(Gas) im Temperaturintervall 5-125°C an: $10^3 \ln\alpha = 9{,}552 \cdot (10^3 T^{-1}) - 24.10$ (im sedimentären Milieu als etwa -0,1‰/°C). Zu den Ergebnissen anderer Autoren vgl. die Zusammenstellung von FRIEDMAN & O'NEIL (1977).

Im Gleichgewicht mit Calcit sollte Aragonit um 1,8‰ an ^{13}C angereichert sein (RUBINSON & CLAYTON 1969). Die Gleichgewichtsfraktionierung zwischen

Dolomit und Calcit ist für tiefe Temperaturen nicht genau bekannt, dürfte sich jedoch in der Gegend von 2,0 bis 2,5‰ bewegen (SHEPPARD & SCHWARCZ 1970).

Das Kohlendioxid der Atmosphäre hat ein nahezu konstantes (N_2O-bereinigtes) $\delta^{13}C$ von im Mittel -7 bis -6.5‰ (KEELING 1961a). Der in den Ozeanen gelöste anorganische Kohlenstoff (AGK*:CO_2 + HCO_3^- + $CO_3^=$) liegt zwischen 0 u. +2,3‰ (CRAIG 1970, KROOPNICK et al. 1970, 1972, MATHEWS et al. 1972, KROOPNICK 1974a, b). Ältere Angaben (DEUSER & HUNT 1969) dürften systematisch etwas zu niedrig sein. An der Oberfläche befinden sich AGK (+1,4 bis +2,3‰) und atmosphärisches CO_2, außer im Bereich zirkumpolarer Auftriebswässer, in einem quasi-stationären Isotopengleichgewicht (KROOPNICK 1974b). Der AGK des Tiefenwassers weist 1-2‰ kleinere $\delta^{13}C$-Werte auf. Photosynthetischer Entzug von isotopisch leichtem (organischem) Kohlenstoff in Oberflächennähe und dessen oxidative Freisetzung im Tiefenwasser erhalten diesen Unterschied aufrecht.

Im Gegensatz zu Meerwasser besitzen Niederschlagswässer eine weit größere Bandbreite des $\delta^{13}C$. Es schwankt in Flüssen und Seen (DEEVEY et al. 1963, DEEVEY & STUIVER 1964, SACKETT & MOORE 1966) sowie in oberflächennahen Grundwässern (VOGEL 1959, LAND & EPSTEIN 1970, PEARSON & HANSHAW 1970, SMITH et al. 1976a), von Extremwerten abgesehen, zwischen -15 und +3‰. Infolgedessen ist der AGK in brackischen Bereichen, in Buchten u. Ästuaren oft deutlich ärmer an ^{13}C als im offenen Meer (SACKETT & MOORE 1966, MOOK & VOGEL 1968, PARKER & CALDER 1970).

Gründe für das geringere $\delta^{13}C$ von Süßwässern und dessen größere Variabilität sind einmal der je nach pH-Wert wechselnd hohe CO_2-Anteil, der im Gleichgewicht 7-9‰ leichter als HCO_3^- ist (DEUSER & DEGENS 1967). Zum anderen die Tatsache, daß Niederschlagswässer bakteriogenes CO_2 aus der Bodenluft aufnehmen ($\delta^{13}C$ um -27‰; GALIMOV 1966) und gleichzeitig im Untergrund Karbonat (meist um 0‰) auflösen. CO_2-Austausch mit der Atmosphäre, kinetische Isotopieeffekte bei rascher Entgasung des Wassers an Quellaustritten und Beimengung von isotopisch schwerem CO_2 aus Fermentationsprozessen tragen ebenfalls zu der großen Streubreite des $\delta^{13}C$ bei (OANA & DEEVEY 1960).

Auch das $\delta^{13}C$ von Porenwässern mariner Sedimente variiert innerhalb weiter Grenzen, bedingt durch mikrobiellen Abbau von OM sowie Karbonatlösungs- und Fällungsvorgänge. Gemessen wurden Werte zwischen -37 u. +18‰ (PRESLEY & KAPLAN 1968, NISSENBAUM et al. 1972a, CLAYPOOL et al. 1973, PRESLEY et al.

*bei pH 8,2 u. 20°C: 89% HCO_3^-, 10,5% $CO_3^=$ u. 0,5% CO_2

1973, CLAYPOOL & KAPLAN 1974). Wie bei der aeroben Oxidation von OM entsteht auch beim Abbau durch sulfatreduzierende Bakterien im anaeroben Milieu (Sulfatreduktionszone) CO_2, das isotopisch in etwa dem jeweiligen OM (ca. -30 bis -20‰) entspricht und das sich als AGK im Porenwasser ansammelt (KAPLAN & RITTENBERG 1964, PRESLEY & KAPLAN 1968, DEUSER 1970a, NISSENBAUM et al. 1972a). Die Oxidation von aufdringendem isotopisch extrem leichtem Methan führt zur Bildung von ungewöhnlich ^{13}C-armem AGK (NISSENBAUM et al. 1972a).

Umgekehrt kann es nach Aufzehrung des $SO_4^{=}$ in der Fermentationszone stark reduzierender Sedimente zu ausgeprägter ^{13}C-Anreicherung im AGK kommen. Ursache dafür ist entweder die fermentative Bildung von isotopisch sehr leichtem Methan einerseits und isotopisch schwerem CO_2 andererseits (ROSENFELD & SILVERMAN 1959, NAKAI 1960; Fraktionierungsfaktor CO_2/CH_4 bis zu 1,09) oder aber bakterielle Reduktion von CO_2 zu CH_4 bei bevorzugter Reaktion von $^{12}CO_2$ und hieraus resultierender ^{13}C-Zunahme im verbleibenden AGK (NISSENBAUM et al.1972a, CLAYPOOL & KAPLAN 1974, GAMES et al. 1978). Isotopenaustausch zwischen CO_2 und CH_4 bei tiefen Temperaturen scheint hingegen nicht, wie z.T. angenommen, für isotopisch schweren AGK von Porenwässern verantwortlich zu sein (SACKETT & CHUNG 1979). Dafür spricht auch, daß CH_4 nicht im chemischen Gleichgewicht mit den anderen Komponenten des Porenwassers steht (THORSTENSON 1970).

Die Isotopenzusammensetzung von Karbonaten spiegelt die besonderen Bedingungen ihres Bildungsraumes wieder. Hinzu treten bei organogenen Karbonaten (Hartteilen niederer und höherer Organismen) biologische Fraktionierungsvorgänge, bei Sedimenten Veränderungen der Isotopenzusammensetzung im Lauf der Lithifizierung. Von Metazoen weiß man, daß einige Gruppen, vor allem Mollusken, ihre Kalkskelette sehr oft im oder annähernd im Isotopengleichgewicht mit dem AGK ihres Lebensraumes aufbauen (z.B. KEITH et al. 1964, LLOYD 1964, KEITH & PARKER 1965). Andere Gruppen wie Anthozoen und Echinodermen weichen häufig stark von der Gleichgewichtssituation ab, und zwar fast immer in Richtung auf niedrigeres $\delta^{13}C$ (z.B. WEBER 1968, WEBER & WOODHEAD 1970).

Von besonderem Interesse sind hier natürlich $\delta^{13}C$-Daten rezenter und fossiler Coccolithophoriden bzw. Nannofossilien-führender mariner Sedimente. Alle bisher veröffentlichten Arbeiten zeigen, daß sowohl die Nannoplankton-Fraktion verschiedener pelagischer Sedimente des Känozoikums (ANDERSON & COLE 1975, MARGOLIS et al. 1975, GOODNEY 1977) und die KF anderer im Rahmen des DSDP erbohrter un- oder halbverfestigter Nannofossil-Schlämme (COPLEN &

SCHLANGER 1973, EADE & ANDERSON 1975, MATTER et al. 1975, LÉTOLLE et al. 1978) als auch diagenetisch nicht oder nur wenig veränderte kretazische Schreibkreide (MAGARITZ 1974, SCHOLLE 1974,1977, SCHOLLE & ARTHUR 1976, MIMRAN 1977) im $\delta^{13}C$ zwischen -2 u. +5‰, meist jedoch zwischen +0,5 u. +3,0‰ und damit nahe dem Isotopengleichgewicht mit marinem HCO_3^- liegen. Nannofossilien des Tertiär und Quartär stimmen ungefähr mit planktonischen Foraminiferen überein und machen deren $\delta^{13}C$-Trends zumindest tendenziell mit (MARGOLIS et al. 1975).

Jedoch auch bei der Bildung von Coccolithen treten offenbar z.T. Ungleichgewichtseffekte auf (GOODNEY 1977, BERGER et al. 1978b). Dennoch läßt sich sagen, daß, abgesehen von geringen Abweichungen in der Größenordnung von 1-2‰, Coccolithen entweder im Isotopengleichgewicht mit marinem HCO_3^- ausgeschieden werden ($\delta^{13}C$ im Gleichgewichtsfall gegenwärtig ca. +2,0 bis +4,0‰) oder aber ungefähr das $\delta^{13}C$ des HCO_3^- (nahe +2,0‰) übernehmen. Letzteres möglicherweise deswegen, weil, wie DEGENS (1976) dargelegt hat, Coccolithophoriden Karbonat wahrscheinlich zunächst in Form von instabilem $Ca(HCO_3^-)_2$ absondern, das anschließend unter Mitwirkung von Carboanhydrase ohne weitere Isotopenfraktionierung in $CaCO_3$ überführt wird.

Auch Foraminiferen, die man zu zahlreichen paläoklimatologischen Studien herangezogen hat, bauen ihr Karbonat meist nicht weit entfernt vom thermodynamischen Gleichgewicht mit Meerwasser auf. Planktonische Foraminiferen haben überwiegend ein $\delta^{13}C$ zwischen +1 u. +3‰, benthonische Foraminiferen sind in der Regel 0,5 bis 1,5‰ leichter infolge des geringeren $\delta^{13}C$ im Tiefenwasser (SAVIN & DOUGLAS 1973, SAITO & VAN DONK 1974, ANDERSON & COLE 1975, MARGOLIS et al. 1975, WILLIAMS et al. 1977). Abweichungen vom Gleichgewicht sind sicherlich z.T. durch metabolische Vorgänge verursacht, selten aber viel größer als 3‰ (VINOT-BERTOUILLE & DUPLESSY 1973, WILLIAMS et al. 1977, BERGER et al. 1978b). Zusammenfassende Darstellungen zu Foraminiferen geben DUPLESSY (1978) und BERGER (1979).

Die Masse der auf den Kontinenten zutage tretenden "gewöhnlichen" epikontinentalen Kalke liegt im $\delta^{13}C$ zwischen -5 u. +4‰ (KEITH & WEBER 1964). DEGENS (1969) nennt aufgrund einer Literaturdurchsicht für mehr als 4000 Proben mariner Kalke eine Bandbreite von -1 bis +2‰ (1δ). Für den Jura geben VEIZER et al. (1980) als Mittelwert aller publizierten Analysen mariner Karbonate +0,5‰, für das Quartär +0,2‰ an.

Rezente unverfestigte flachmarine Karbonatsedimente und kalkige Tiefseesedimente gleichen im $\delta^{13}C$ weitgehend epikontinentalen Kalken (GROSS 1964, MILLIMAN 1974, MATTER et al. 1975). In bituminösen Kalken (LANDERGREN 1954) und Schwarzschiefern (KEITH & WEBER 1964, MAROWSKY 1969) wurden mitunter etwas niedrigere ^{13}C-Gehalte als in anderen marinen Kalken gefunden.

Süßwasserkarbonate sind im $\delta^{13}C$ wesentlich variabler als marine Karbonate und oft sehr viel leichter als diese (BAERTSCHI 1957, CLAYTON & DEGENS 1959, VOGEL 1959, KEITH & WEBER 1964). Bei marginal-marinen Sedimentgesteinen können sich Süßwassereinflüsse durch das geringere $\delta^{13}C$ bemerkbar machen (WEBER et al. 1965). In hypersalinen Bereichen trifft man andererseits häufig relativ ^{13}C-reiche Karbonate an (VEIZER 1977a).

Sowohl in rezenten Sedimenten als auch in Karbonatgesteinen unterscheiden sich koexistierender Dolomit und Calcit im $\delta^{13}C$ in sehr vielen Fällen nicht oder nur um wenige Promill voneinander (DEGENS & EPSTEIN 1964, FRITZ 1967, CLAYTON et al. 1968a,b, FRITZ & SMITH 1970, BAUSCH & HOEFS 1972, GÖKDAĞ 1974). Dabei kann Dolomit isotopisch schwerer oder auch leichter als Calcit sein. Im sedimentären Milieu wird man im allgemeinen keine nachträgliche Gleichgewichtseinstellung zwischen beiden erwarten. Daher kann die Isotopenzusammensetzung sedimentärer Dolomite Anhaltspunkte über Bedingungen und Zeitpunkt der Dolomitgenese geben (CHOQUETTE 1968, PANDEY & SHARMA 1970, TAN & HUDSON 1971, FONTES & DESFORGES 1975, LAND et al. 1975).

Die Menge des als AGK im Porenwasser karbonatführender Sedimente vorhandenen Kohlenstoffs ist sehr viel kleiner als die in KF und OM fixierte Kohlenstoffmenge. Daher ist der AGK zum einen im $\delta^{13}C$ leicht veränderbar, zum anderen seinerseits nur dann in der Lage, durch Austausch- oder Zementationsprozesse die KF isotopisch zu beeinflussen, wenn aus dritter Quelle (anderweitige Karbonatlösung, Oxidation von OM, Kontakt mit dem Meerwasser) Kohlenstoff immer wieder zugeführt bzw. erneuert wird. Obwohl direkter Isotopenaustausch zwischen AGK und feinstpulverisiertem $CaCO_3$ bei Raumtemperatur im Labor anscheinend innerhalb einiger Wochen möglich ist (WENDT 1971) und auch in der Natur zumindest monomolekulare Oberflächenschichten von Calcitkristallen mit der umgebenden Lösung austauschen dürften, scheint das $\delta^{13}C$ des AGK von Porenwässern mariner Sedimente durch Austauschvorgänge nicht merklich beeinträchtigt zu werden (PRESLEY & KAPLAN 1968, NISSENBAUM et al. 1972a, McKIRDY & COOK 1976).

Da marine Kalke mit "normalem" $\delta^{13}C$ nahe 0‰ unverfestigten marinen Karbonatsedimenten gleichen, geht ihr Zement sicherlich zur Hauptsache auf ebenfalls marines Karbonat zurück (HUDSON 1975). Im wesentlichen rührt er offenbar aus der Auflösung metastabiler Phasen (Aragonit, Mg-Calcit), sehr kleiner oder mechanisch hoch beanspruchter und daher stärker löslicher Kristallite (CHAVE & SCHMALZ 1966) und aus Drucklösungsvorgängen her. Die Lithifizierung mariner Karbonatsedimente unter Süßwassereinfluß kann dagegen unter Beteiligung von "oxidiertem" CO_2 ablaufen und führt zu isotopisch leichten Zementen bzw. Kalken (GROSS 1964, LAND & EPSTEIN 1970). Fossil sind diese Fälle jedoch selten. Ausnahmsweise hat auch die spätdiagenetische Sparitisierung von marinen Kalken im Kontakt mit Grundwässern eine starke Abnahme des $\delta^{13}C$ zur Folge (MAGARITZ 1975).

Karbonatkonkretionen und andere diagenetische Karbonate haben sehr häufig ein ungewöhnliches und vom umgebenden Sediment stark abweichendes $\delta^{13}C$, das zwischen weniger als -50 und etwa +20‰ variieren kann. Unter den in frühen Diagenesestadien im noch weitgehend unkompaktierten Sediment gebildeten Konkretionen sind solche mit niedrigem $\delta^{13}C$ bis ca. -35‰ am verbreitetsten (HODGSON 1966, GALIMOV et al. 1968, HOEFS 1970, HUDSON & FRIEDMAN 1976, IRWIN et al. 1977).* Sie verdanken ihre Entstehung ganz offensichtlich Karbonatfällungsvorgängen, die im Zusammenhang mit dem Abbau von OM und der daraus resultierenden Abreicherung von ^{13}C im AGK des Porenwassers stehen. Diagenetische Karbonate mit kleinerem $\delta^{13}C$, als es der sedimentorganische Kohlenstoff besitzt, sind vergleichsweise selten (HODGSON 1966, HOEFS 1970, HUDSON & FRIEDMAN 1976). Zumindest die äußerst leichten Karbonatzemente gewisser klastischer Sedimente mit bis zu -60‰, wie sie HATHAWAY & DEGENS (1969) und ROBERTS & WHELAN (1975) beschreiben, haben ihren Kohlenstoff sehr wahrscheinlich aus der Oxidation von bakteriogenem Methan (bis ca. -90‰) bezogen.

Die Zersetzung von marinem OM in Verbindung mit bakterieller Sulfatreduktion führt in den meisten Fällen zur Übersättigung des Porenwassers in Bezug auf $CaCO_3$ (bzw. $CaMg(CO_3)_2$). Das zeigen sowohl Porenwasser-Analysen reduzierender mariner Sedimente (SHOLKOVITZ 1973, SAYLES & MANHEIM 1975) und experimentelle Untersuchungen (DEELMAN 1975) als auch theoretische Überlegungen (THORSTENSON 1970, GARDNER 1973). In diesem Vorgang dürfte daher einer der Hauptgründe für die weite Verbreitung isotopisch leichter Konkretionen in marinen Sedimentgesteinen zu suchen sein.

*siehe auch: SASS & KOLODNY 1972 und WHELAN & ROBERTS 1973

Konkretionen sind isotopisch oft inhomogen, wobei die extremsten Werte im Zentrum zu finden sind und zu den Rändern hin eine Angleichung an das Wirtsgestein erfolgt (GALIMOV et al. 1968, HOEFS 1970, CURTIS et al. 1972). Derartige Trends spiegeln die nachlassende Beteiligung von organogenem CO_2 am Wachstum der Konkretionen wieder. Spätdiagenetische Karbonate enthalten in aller Regel nur wenig oder keinen leichten Kohlenstoff (HUDSON & FRIEDMAN 1976, IRWIN et al. 1977), sieht man einmal von Cap-Rock-Calciten (bis -45‰) und ähnlichen Bildungen ab, die bei der Oxidation von Erdölen und Erdgasen entstehen (FEELY & KULP 1957, CHENEY & JENSEN 1965). Weitgehend unklar ist, welche Rolle durch thermische Prozesse aus sedimentorganischem Material abgespaltenes CO_2 für die Isotopenzusammensetzung diagenetischer Karbonate spielt (IRWIN et al. 1977).

Im frischen Sediment entscheiden Ionenaustausch zwischen Porenwasser und überstehendem Wasser, bakterielle Aktivität, Sedimentationsrate sowie Kalklösung und -fällung darüber, wie stark sich leichter AGK im Porenwasser anreichern kann. Niedriges $\delta^{13}C$ von Konkretionen deutet auf hohes Angebot an OM, intensive mikrobielle Tätigkeit und schlechte Durchlüftung des Sediments hin (WHELAN & ROBERTS 1973). Dabei kann man damit rechnen, daß im Fall feinkörniger mariner Sedimente das Sediment-Porenwasser-System bis in Tiefen von mindestens 1 m unter der Sedimentoberfläche für alle Ionen offen ist, also auch Ca^{++}u. $SO_4^{=}$ aus dem Meerwasser in relativ großen Mengen zur Verfügung stehen (THORSTENSON & MACKENZIE 1974).

Anders als in der Sulfatreduktionszone reichert sich ^{13}C unter extrem reduzierenden Verhältnissen im Porenwasser der Fermentationszone an. Zudem begünstigt bakterielle CO_2-Reduktion die Ausfällung von Karbonat. Dies erklärt am überzeugendsten die ungewöhnlich hohen ^{13}C-Gehalte bis ca. +20‰, die in Lagen und Linsen diagenetischen Dolomits und Calcits (neben leichten Karbonaten) sowohl in den OM-reichen Monterey Shales (Miozän d. westl. USA) als auch in den Irati-Ölschiefern (Perm d. südl. Brasilien) gefunden wurden (MURATA et al. 1967, FRIEDMAN & MURATA 1979, FERRARESI DE GIOVANI et al. 1974). Stark positive $\delta^{13}C$-Werte sind ferner aus Sideritkonkretionen bekannt (FRITZ et al. 1971, CURTIS et al. 1972).

Eine ausführliche Diskussion aller wichtigen Isotopieeffekte im Zusammenhang mit der Lithifizierung von Sedimenten bietet im übrigen die ausgezeichnete Arbeit von HUDSON (1977).

RESULTATE

Die Kohlenstoff-Isotopenzusammensetzung des Karbonatanteils der untersuchten Gesteine ist für die verschiedenen Profile in Abb.7-10 u. 12, Kap.4 graphisch dargestellt. Alle Werte beziehen sich auf Gesamtkarbonat.

I BITUMINÖSE SCHIEFER

Das $\delta^{13}C$ der bituminösen Schiefer liegt fast ausnahmslos zwischen -4,3 u. +2,2‰ (vgl. Tab.9, Kap.6.2.4). Nur im Unteren Schiefer der Bohrung 1006 treten vereinzelt Werte bis zu -7,0‰ auf, eine Probe aus dem Unteren Schiefer von Jebenhausen ergab sogar -10,2‰ (KÜSPERT 1977), für Whitby wurde in einem Fall -6,3‰ gemessen (Tab.6, Kap.5.3).

Alle württembergischen Profile zeigen den bereits in Kap.4 angedeuteten Verlauf der $\delta^{13}C$-Kurve: Starke Abnahme des $\delta^{13}C$ im Hangenden des Fleins (vgl. Abb.30, Kap.7), minimales $\delta^{13}C$ im Unteren Schiefer (Fazies A), rasche Zunahme zwischen Unterem Stein und Steinplatte, ein Maximum dicht über dem Oberen Stein (Fazies B) und nur noch wenig variierende, mittlere Werte im Oberepsilon (Fazies C). Die Posidonienschill-Lagen des Oberepsilon unterscheiden sich nicht wesentlich von den benachbarten Schiefern. Als ungefähre Grenzen der drei Faziesbereiche wurden angenommen (in Klammern Mittelwert aller Proben der Bohrungen 1001-1006; Fazies A ohne Extremwerte):

Fazies A :	< -0,5‰	(-2,4 ± 1,2‰)
Fazies B :	> +1,0‰	(+1,2 ± 0,7‰)
Fazies C :	-0,5 bis +1,0‰	(+0,3 ± 0,7‰)

Ein ganz ähnlicher Trend der $\delta^{13}C$-Kurve ist in Oberfranken zu verzeichnen (Trimeusel; Fazies A: -2,5 ± 1,1‰, Fazies C: +0,7 ± 0,4‰) und scheint auch in Norddeutschland (Grube Georg Friedrich) vorhanden zu sein, nicht jedoch im Fall der kalkarmen Schiefer von Whitby (vgl. Tab.6, Kap.5.3 mit Kap.11). Abgesehen von Whitby verläuft das $\delta^{13}C$ der KF immer nahezu parallel zu dem des OM (für 1001 vgl. Abb.9 mit 12). Zur Größe des Fraktionierungsfaktors zwischen KF und OM siehe Kap.6.2.4.

Ölschiefer der Fazies B u. C sowie bituminöse Einschaltungen bewegen sich im $\delta^{13}C$ der KF nahe dem Mittelwert für marine jurassische Karbonate von +0,5‰

und zudem innerhalb der für kalkiges Nannoplankton typischen Bandbreite von -2 bis +5‰. Ihr Karbonat wurde demnach nicht weit vom Isotopengleichgewicht mit normalmarinem HCO_3^- abgeschieden. Ferner stimmen sie im $\delta^{13}C$ mit den grauen Mergeln im Hangenden und Liegenden nahezu überein. In Fazies A findet man hingegen deutlich niedrigere Werte, die, von wenigen Extremwerten abgesehen, jedoch noch in den Bereich mariner Karbonatgesteine fallen. Somit bedürfen neben der Parallelität von KF und OM vor allem die geringen ^{13}C-Gehalte in Fazies A einer Erklärung. An dieser Stelle läßt sich folgendes feststellen:

Die bituminösen Schiefer haben ihr ursprüngliches $\delta^{13}C$ weitgehend bewahrt. Resedimentiertes Karbonat kann nur eine ganz untergeordnete Rolle bei der Karbonatanlieferung gespielt haben. Die parallelen $\delta^{13}C$-Variationen von KF und OM sind keinesfalls diagenetisch durch Isotopenaustausch oder Zementation entstanden, sondern müssen synsedimentärer Art sein. Sie spiegeln Veränderungen im ^{13}C-Gehalt des Nannoplanktons wieder. Hierfür sprechen folgende Gesichtspunkte:

a) Direkter Isotopenaustausch zwischen KF und OM kann nicht stattgefunden haben, weil die einzelnen C-Atome im Kohlenstoffgerüst der organischen Substanz fest gebunden sind. Zudem repräsentiert die Fraktionierung zwischen KF und OM sicherlich kein Isotopengleichgewicht. Austauschvorgänge in Teilen des Profils müßten daher den (tatsächlich aber konstanten) KF/OM-Fraktionierungsfaktor verändert haben. Sie können somit weder für die Parallelität von KF und OM noch für die $\delta^{13}C$-Variationen an sich verantwortlich sein (dies gilt auch für ^{13}C-Austausch zwischen AGK und KF).

b) Zementation der Schiefer scheidet als Ursache für die $\delta^{13}C$-Variationen der KF und insbesondere auch für das geringere $\delta^{13}C$ in Fazies A aus, da sie ebenfalls mit Sicherheit keine Parallelität von KF und OM erzeugt hätte. Zwar könnte man sich theoretisch vorstellen, daß bei der Diagenese organischer Kohlenstoff mit einem $\delta^{13}C$ zwischen dem der KF und des OM oxidiert und anschließend als Zement ausgefällt wurde. Durch einen derartigen Vorgang würden KF als auch OM isotopisch leichter werden. Um aber eine Parallelität beider hervorzurufen, müßten Menge und $\delta^{13}C$ des Zements immer genau auf den jeweiligen org.C- und Karbonatgehalt abgestimmt sein. Ein plausibler Mechanismus hierfür ist nicht bekannt, die Wahrscheinlichkeit für eine zufällige Übereinstimmung aber verschwindend gering (zur Diagenese von OM siehe Kap.6.2.4).

c) Anzeichen für eine generell stärkere Zementation in Faziesbereich A wurden nicht gefunden (Kap.5.1). Der Einbau "oxidierten", ursprünglich organischen Kohlenstoffs macht sich normalerweise nur bei den stark zementierten Kalken bemerkbar (siehe unter III) und verringert natürlich die KF/OM-Fraktionierung. Sofern Zement in den Schiefern mengenmäßig überhaupt eine Rolle spielt, dürfte er sich somit im wesentlichen durch Auflösung sedimentierten Karbonats in der unmittelbaren Umgebung und ohne Beteiligung "oxidierten" Kohlenstoffs gebildet haben. Da frühe Diagenesestadien im allgemeinen durch isotopisch leichten Zement gekennzeichnet sind, spricht letzteres für verhältnismäßig späte Zementation. Nur bei den wenigen Proben mit extrem leichtem $\delta^{13}C$ unter ca. -5‰ aus dem Unteren Schiefer von Bohrung 1006 und dem nahegelegenen Jebenhausen, für die keine vollständige Parallelität von KF und OM mehr gegeben ist, handelt es sich möglicherweise um frühdiagenetisch stärker zementierte Schiefer.

d) Im Übergang von nichtdolomitischen grauen Mergeln zu Ölschiefern und vice versa ändert sich das $\delta^{13}C$ der KF nicht (daraus kann u.a. auf gleichbleibende organische Produktivität im Bereich der photischen Zone geschlossen werden). Besonders deutlich wird dies bei den bituminösen Einschaltungen (siehe vor allem Abb.12, Kap.4), die mit im Mittel +0,9 ± 0,4‰ (12 Proben) den nichtdolomitischen Mergeln gleichen (um +0,8‰). Somit deutet auch nichts darauf hin, daß die Schiefer insgesamt durch Zementation im anaeroben Milieu um einen mehr oder weniger konstanten Betrag isotopisch leichter geworden sind.

e) Wie die KF unterscheiden sich Belemniten der Faziesbereiche B u. C in ihrer Isotopenzusammensetzung voneinander (vgl. unter IV). Da diese Unterschiede wohl kaum durch Diagenese zustande gekommen sein können, weisen sie ebenfalls auf das bereits synsedimentäre Vorhandensein der $\delta^{13}C$-Variationen hin.

f) Nachdem die KF in den drei Faziesbereichen petrographisch offenbar im wesentlichen gleich zusammengesetzt ist und zumindest in Fazies A u.B Nannoplankton als wichtigster Kalklieferant angesehen werden muß (Kap. 5.1), sollten die $\delta^{13}C$-Variationen auf Veränderungen im ^{13}C-Gehalt der Nannoflora zurückgehen (siehe auch Kap.9). Aus der Parallelität von KF und OM läßt sich ferner folgern, daß karb.C und org.C zur selben Zeit

fixiert wurden und daß daher aufgearbeitetes und anschließend resedimentiertes Karbonat nur einen unbedeutenden Anteil am Gesamtkarbonat ausmachen kann.

II MERGEL UND TONE

Für die KF der nichtbituminösen Mergel und Tone wurden folgende Mittelwerte des $\delta^{13}C$ gefunden:

Opalinuston	-1,6 ± 0,6‰	14 Proben
Tonmergel im Opalinuston	-0,5 ± 0,4‰	4 "
Jurensismergel, z.T. dolomitisch	0,0 ± 0,7‰	13 "
Variabilismergel, nichtdolomitisch	+1,0 -	2 "
Aschgraue Mergel	+0,8 ± 0,5‰	11 "
Blaugraue Mergel, dolomitisch	-0,3 ± 0,6‰	18 "
Calcitfraktion dolomitischer Mergel	+0,7 ± 0,6‰	5 "
Dolomitfraktion dolomitischer Mergel	-1,0 ± 0,8‰	5 "
Amaltheenton (Franken)	-4,6 -	2 "
Tonmergel von St. Nicolas	-0,8 ± 0,4‰	6 "

Die maximalen Abweichungen vom Mittelwert betragen bei den württembergischen Proben höchstens 1,6‰, in den meisten Fällen jedoch weniger als 1,0‰. Während die nicht oder nur wenig Dolomit führenden grauen Mergel (Variabilismergel, Aschgraue Mergel) und die Calcitfraktion dolomitischer Mergel im $\delta^{13}C$ um +0,8‰ herum liegen, sind dolomitische Mergel (Jurensismergel, Blaugraue Mergel) im Schnitt etwa 1‰ leichter. Tatsächlich ist die Dolomitfraktion der Mergel bis zu 2,6‰ ^{13}C-ärmer als der zugehörige Calcit (Tab.5). Ähnliches gilt für dolomithaltige bituminöse Mergel des Altdorfer Lias epsilon (Steingraben). Nichtdolomitische Tonmergel aus dem Opalinuston und von St. Nicolas ergaben vergleichsweise etwas geringere $\delta^{13}C$-Werte als nichtdolomitische graue Mergel. Ihr Karbonat ist möglicherweise anderer Herkunft als das der grauen Mergel.

Bei gering dolomitischen Mergeln und Ölschiefern war eine zuverlässige Bestimmung der Isotopenzusammensetzung des Dolomits nicht möglich. Jedoch konnte anhand einer Analysenreihe sichergestellt werden, daß sich der Dolomitanteil weder auf $\delta^{13}C$ noch $\delta^{18}O$ des Gesamtkarbonats nennenswert auswirkt.

Isotopenzusammensetzung dolomitischer Mergel des oberen Lias

Stratigraphie	Probe	$\delta^{13}C$ Calcit	$\delta^{13}C$ Dolomit	$\delta^{13}C$ ges.	$\delta^{18}O$ Calcit	$\delta^{18}O$ Dolomit	% Dolomit im Gesamtkarbonat (a)	% Dolomit im Gesamtkarbonat (b)	% Karbonat (ges.)
Lias zeta	346	0,0	-2,0	-1,6	-5,5	-7,9	38,3	72,5	45,7
" "	344	+1,0	-1,6	-0,6	-4,5	-6,9	57,8	66,5	38,1
Lias delta	347	+0,6	-1,2	-0,1	-4,6	-5,0	32,2	48,2	36,0
" "	349	+0,4	-0,6	-0,2	-4,6	-5,1	49,3	60,0	32,6
" "	211	+1,7	+0,3	+1,1	-5,0	-5,8	28,9	45,1	29,8
Lias epsilon (Steingraben)	106*	-1,9	-4,6	-3,7	-4,2	-4,7	57,8	66,4	55,3

*bituminöser Mergel

(a) röntgenographisch

(b) aus H_3PO_4-Umsatz

Tab.5

Nachdem sich das $\delta^{13}C$ am Übergang Ölschiefer - nichtdolomitische Mergel nicht ändert, ist zu vermuten, daß auch der Calcit der Mergel zum Großteil auf Nannoplankton zurückgeht.

Bei der Dolomitisierung eines calcitischen Sediments durch bloßen Ersatz von Ca durch Mg sollte der Dolomit das $\delta^{13}C$ des Calcits beibehalten. Unter identischen Bildungsbedingungen würde man bei Isotopengleichgewicht für Dolomit einen etwas höheren ^{13}C-Gehalt erwarten als für Calcit. Da im vorliegenden Fall Dolomit isotopisch leichter als Calcit ist, liegt die Annahme nahe, daß sich die Dolomitisierung der grauen Mergel, ähnlich wie die frühdiagenetische Zementation der Kalke (siehe unter III), unter wenn auch geringerer Beteiligung "oxidierten" Kohlenstoffs vollzogen hat.

Schon ein Anteil von maximal 9% "oxidierten" Kohlenstoffs im Dolomit würde dessen geringere $\delta^{13}C$-Werte hinreichend erklären. Dieser im Vergleich zum Zement konkretionärer Kalke verhältnismäßig bescheidene Anteil steht im Einklang mit dem relativ späten Zeitpunkt der Dolomitisierung nach Bildung der Laibsteine und knolligen Kalke (Kap.5.1). Unwahrscheinlich aber nicht völlig auszuschließen ist die Herkunft des Dolomit-Kohlenstoffs aus den an die Mergel angrenzenden, isotopisch einigermaßen leichten Tonen. Auf alle Fälle muß die Dolomitisierung durch Lösungs- und Fällungsvorgänge vonstatten gegangen sein, da sonst Calcit und Dolomit im $\delta^{13}C$ übereinstimmen müßten.

Das gegenüber Mergeln etwas niedrigere $\delta^{13}C$ der Tonsteine (Opalinus- u. Amaltheenton; von letzterem lagen allerdings nur zwei stark verwitterte Proben mit ungewöhnlich geringem $\delta^{13}C$ vor) kann verschiedene Ursachen haben: Einmal braucht ihr Karbonat nicht zur Hauptsache auf Phytoplankton zurückgehen, sondern mag aus isotopisch etwas leichterem Detritus bestehen. Zweitens fallen, anders als bei Mergeln, wegen des geringen Kalkgehalts der Tone schon ganz geringe Mengen leichten Zements spürbar ins Gewicht.

Letzteres könnte auch der Grund für das offenbar durchweg niedrige $\delta^{13}C$ der bituminösen Tone von Yorkshire sein, für die keine Parallelität von KF und OM zu existieren scheint. Dem kommt die Annahme von GAD et al. (1969) entgegen, daß in Whitby das Karbonat der Schiefer weitgehend anorganisch ausgefällt wurde.

III KALKE

Viele der bituminösen und nichtbituminösen Kalke zeichnen sich, gemessen an den begleitenden Schiefern bzw. Mergeln, durch wesentlich geringeren ^{13}C-Gehalt aus. Dementsprechend machen sie sich in der $\delta^{13}C$-Kurve deutlich als "Spitzen" bemerkbar. Ausnahmen bilden nur die untersten Kalkbänke im Lias zeta und meist auch die Schlackenbänke des Oberepsilon. Unter Einschluß aller Profile ergibt sich folgendes Bild:

Lias zeta-Kalke	-6,4 bis +1,2‰
Bituminöse Kalke, Fazies B u. C^{+}	-8,6 bis +1,8‰
Bituminöse Kalke, Fazies A^{+}	-16,9 bis -1,8‰
Costatenkalke	-5,8 bis -4,4‰

$^{+}$einschließlich Konkretionen

In Fazies B u. C treten nur vereinzelt Werte unter -4‰ auf, wobei sich in der Regel der Obere Stein am deutlichsten von den umgebenden Schiefern abhebt. Bituminöse Kalke der Fazies A, namentlich der Untere Stein (bis -10,5‰), sind fast immer isotopisch am leichtesten und unterscheiden sich auch am stärksten von ihrer Umgebung. Eine der für den Unteren Schiefer charakteristischen großen frühdiagenetischen Konkretionen ergab bis zu -15,1‰ (Tab.6, Kap.5.3), den niedrigsten Wert überhaupt hatte mit -16,9‰ eine Laibsteinbank des Profils Grube Georg Friedrich (auch die Aufarbeitungshorizonte des Profils Steingraben erwiesen sich als isotopisch leicht).

Bituminöse wie nichtbituminöse Kalkbänke und Konkretionen verdanken ihre auffallend geringen $\delta^{13}C$-Werte frühdiagenetischer Zementation in der Sulfatreduktionszone. Der Einbau isotopisch leichten Kohlenstoffs aus der Oxidation organischer Substanzen in diagenetische Karbonate ist ein wohlbekanntes Phänomen und die einzige plausible Erklärung für die aberranten ^{13}C-Gehalte der Kalke. Die oxidative Ansammlung von AGK im Porenwasser der Sulfatreduktionszone begünstigt außerdem Kalkfällung und dürfte daher die Bildung von Konkretionen und Laibsteinbänken stimuliert haben. Sie scheint in Fazies A besonders ausgeprägt gewesen zu sein.

Sulfatreduktion, Oxidation und Zementation müssen sich in frühen Phasen der Diagenese abgespielt haben, solange die bakterielle Aktivität hoch war und ausreichende Mengen $SO_4^{=}$ und Ca^{++} aus dem Meerwasser zur Verfügung standen.

Tatsächlich beweist die unkompaktierte Erhaltung von Fossilien, Feinschichtung oder Bioturbationsgefüge die frühzeitige Verfestigung der isotopisch aberranten Kalke wie Unterer Stein, m.E. Oberer Stein, der Konkretionen des Unteren Schiefers und der laibsteinförmigen Costatenkalke (EINSELE & MOSEBACH 1955). Wenig bzw. erst spät zementierte oder lediglich rekristallisierte Kalke wie z.B. die Schlackenbänke (HEMLEBEN et al. 1980) haben dagegen kaum eine Änderung ihres ursprünglichen ^{13}C-Gehalts erfahren. Im Profil Steingraben scheinen ausnahmsweise die Kalkmergel zwischen den Kalkbänken am stärksten diagenetisch überprägt zu sein, weswegen dort auch keine klare Parallelität zwischen KF und OM zu erkennen ist.

Ein vertikaler Schnitt durch den Unteren Stein der Bohrung 1001 zeigt, daß das $\delta^{13}C$ von -7,4‰ im Zentrum auf etwa -2‰ an den Rändern zunimmt (KÜSPERT 1977). Hierin dokumentiert sich entweder nachlassende Zufuhr "oxidierten" Kohlenstoffs (und zunehmender AGK-Nachschub aus anderweitiger Kalklösung) bei fortschreitender Lithifizierung der "Laibsteine" oder aber nach außen zu abnehmender Zementanteil. Da die Zementation der Bank zu den Rändern hin deutlich schwächer wird (HEMLEBEN et al. 1980) und der Kalkgehalt um fast 10% abnimmt, trifft offenbar letzteres zu. Ein ähnlicher, wenn auch weniger deutlicher $\delta^{13}C$-Trend ist bei der Konkretion aus dem Unteren Schiefer zu beobachten (Tab.6, Kap.5.3). Dagegen scheinen die Costatenkalke isotopisch homogen zu sein (KÜSPERT 1977).

Da viele der nichtbituminösen Kalke niedrige $\delta^{13}C$-Werte aufweisen, müssen die begleitenden grauen Mergel bei ihrer Ablagerung reichlich OM enthalten haben, das im Lauf der Diagenese jedoch nahezu vollständig abgebaut wurde. Dementsprechend sind die Mergel auch stark bioturbat. Das ebenfalls aberrante $\delta^{13}C$ der nichtbituminösen Kalke widerspricht der Hypothese, daß der Zement der bituminösen Kalke aus der Auflösung isotopisch leichten Aragonits oder Mg-Calcits herrührt, der sich unter Sonderbedingungen im anaeroben Meerwasser gebildet hat.

Es ist bei den Kalken nicht möglich, die Isotopenzusammensetzung des Zements selbst zuverlässig zu bestimmen. Doch kann man angeben, wieviel Prozent des gesamten Karbonat-Kohlenstoffs aus dem Abbau von OM stammt. Vorausgesetzt wird, daß das $\delta^{13}C$ des "oxidierten" Kohlenstoffs dem heutigen $\delta^{13}C$ des OM entspricht und daß sich das sedimentierte Karbonat der Kalke isotopisch nicht von begleitenden Schiefern bzw. Mergeln unterscheidet.

Für 1‰ Abweichung zu niedrigerem $\delta^{13}C$ ergibt sich dann ein Anteil von etwa 3,4% ursprünglich organischen Kohlenstoffs. Dieser Anteil kann somit in Proben aus dem Unteren Stein bis zu 24% ausmachen, im Oberen Stein von 1006 ausnahmsweise bis zu 35%, in der Laibsteinbank der Grube Georg Friedrich sogar 45%, in den Costatenkalken rund 20%, in anderen Kalkbänken entsprechend weniger. Da der Zementanteil der Kalke in der Regel diese Prozentsätze übersteigen dürfte, kann nur ein Teil des Zement-Kohlenstoffs "organogen" sein. Bei dem Rest handelt es sich um Karbonat-Kohlenstoff "normaler" Isotopenzusammensetzung aus anderer Quelle.

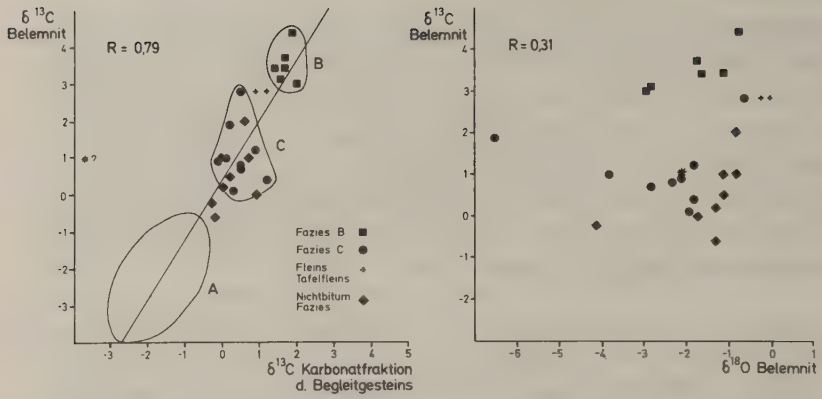
Isotopisch leichte Konkretionen mit $\delta^{13}C$-Werten bis -15,4‰ wurden auch von COLEMAN & RAISWELL (1978) aus dem Jet Rock von Yorkshire beschrieben (Cannonball Doggers und Curling Stones). Auf die wichtige Rolle von sulfatreduzierenden Mikroorganismen bei der Bildung dieser Konkretionen, die unter ganzer geringer Sedimentbedeckung entstanden sind, hat bereits RAISWELL (1976) aufgrund petrographischer und chemischer Untersuchungen hingewiesen. Dieser Autor nimmt sogar an, daß nur durch Diffusion von gelöstem OM in Richtung auf die wachsende Konkretion die notwendige Menge organischer Substanz zugeführt werden konnte.

Anzumerken ist noch das weitgehende Fehlen ^{13}C-reicher diagenetischer Karbonate. In dieser Hinsicht unterscheidet sich der Posidonienschiefer offenbar von anderen Ölschiefern wie den Monterey Shales oder den brasilianischen Irati-Ölschiefern. Nur CAMPOS & HALLAM (1979) beschreiben,neben leichten Karbonaten, zwei isotopisch schwere Konkretionen aus dem Jet Rock (Whalestones und Millstones) mit $\delta^{13}C$-Werten bis +8,3‰. Entweder hat es während der Diagenese normalerweise keine Phase intensiver bakterieller Fermentation gegeben oder es ist in diesem Stadium in der Regel nicht zu Kalkfällung gekommen.

IV BELEMNITEN

Als Proben wurden Teile des Rostrum solidum genommen, und zwar nach Möglichkeit jeweils größere Stücke, um repräsentative Werte zu erhalten. Da häufig nur Bruchstücke zur Verfügung standen, wurde auf Bestimmung der Gattungen verzichtet. Für die verschiedenen Bereiche ergaben sich folgende $\delta^{13}C$-Werte (in ‰):

Abb.14



a) $\delta^{13}C$ von Belemniten des oberen Lias Württembergs in Relation zum $\delta^{13}C$ der Karbonatfraktion (Gesamtkarbonat) des Begleitgesteins (Nebengesteinswerte z.T. interpoliert).
Feld für Faziesbereich A rein hypothetisch.

b) $\delta^{13}C - \delta^{18}O$ - Diagramm für dieselben Belemniten.

	Variations-breite	Mittelwert u.Streuung	mittl. $\Delta^{13}C$ Belemnit/KF	Proben-anzahl
Jurensismergel	-0,2 bis +0,5	+0,1 ± 0,3	-0,1	4
Fazies C	+0,1 bis +2,8	+1,1 ± 0,8	+0,6	9
Fazies B	+3,0 bis +4,4	+3,5 ± 0,5	+1,8	6
Blaugraue Mergel bis Fleins	-0,6 bis +2,8	+1,5 ± 1,2	+0,9	6
Tonmergel von St. Nicolas	+0,3 bis +2,4	+1,4 ± 0,7	+2,1	6

Durchschnittlich enthalten Belemniten bis zu etwa 2‰ mehr ^{13}C als die KF des Nebengesteins und bilden damit die ^{13}C-reichste Gruppe innerhalb der untersuchten Karbonate. Sie dürften daher dem Isotopengleichgewicht mit marinem HCO_3^- am nächsten kommen und am wenigsten durch metabolische oder diagenetische Effekte beeinflußt sein. Belemniten aus nichtbituminösen Gesteinen (sowie Fleins und Tafelfleins) stimmen in Variationsbreite (-0,6 bis +2,8‰) und Mittelwert (+1,1‰) mit denen aus Fazies C recht gut überein. Hingegen sind Belemniten aus Fazies B durchweg isotopisch schwerer (Abb.14).

In Fazies A fehlen Belemniten so gut wie völlig; ein Exemplar, das vermutlich aus dem Unteren Schiefer von Frittlingen stammt (in Abb.14 mit einem Stern gekennzeichnet), ergab ein $\delta^{13}C$, wie es für Fazies C typisch ist. Der mit -1,6‰ leichteste Belemnit wurde in einem Aufarbeitungshorizont bei Etzelsdorf/Oberpfalz gefunden, der dort die Oberkante von Fazies A bilden dürfte; zwei weitere Exemplare aus diesem Horizont hatten jedoch "normale" Werte von +1,6 bzw. +1,9‰ (zur Verbreitung von Belemniten siehe Kap. 7).

Im Gegensatz zum $\delta^{18}O$ finden sich über das $\delta^{13}C$ von Belemniten in der Literatur nur selten Angaben. Für die calcitischen Rostren (R. solidum u. R. cavum) jurassischer Belemniten nennen TAN et al (1970) und SPAETH et al. (1971) $\delta^{13}C$-Werte, die sich ausschließlich zwischen -0,5 u. +4,8‰ bewegen. Diese Bandbreite stimmt fast genau mit der hier gefundenen überein. Die aragonitischen Teile von Belemniten (Phragmokonwand, Septen, Conothek) sind allerdings wesentlich variabler im $\delta^{13}C$ und z.T. isotopisch sehr viel leichter (bis -10‰) als das Rostrum selbst (SPAETH et al. 1971).

Eine genau lineare Beziehung zwischen dem $\delta^{13}C$ der Belemniten und dem $\delta^{13}C$ des Nebengesteins kann nicht erwartet werden, da in Fazies C bloß geringfügige $\delta^{13}C$-Variationen der KF auftreten und die Belemniten von Fazies B aus einem schmalen Bereich um den Oberen Stein mit ebenfalls minimalen $\delta^{13}C$-Unterschieden kommen. Zudem mußten die Nebengesteinswerte für einen Teil der Proben interpoliert werden. Damit mag es m.E. auch zu tun haben, daß die Korrelationsgerade etwas steiler als 45° verläuft (Abb.14).

Es erscheint schwer vorstellbar, daß der signifikante Unterschied zwischen Belemniten aus Fazies B u. C ausschließlich artspezifisch bzw. metabolisch bedingt ist, auf verschiedenartige Lebensweise der Belemniten zurückgeht oder aber gar nur diagenetische Ursachen hat (selektive Zementation der Rostren). Die $\delta^{18}O$-Werte geben hierauf jedenfalls keinen Hinweis (Abb.14). Vielmehr deuten die $\delta^{13}C$-Variationen der Belemniten auf Veränderungen in der Isotopenzusammensetzung des AGK des Meereswassers hin, der sowohl dem Phytoplankton als auch den Belemniten als Kohlenstoffquelle gedient hat.

V DIAGENETISCHE CALCITE

Alle spätdiagenetischen Calcite wie Kluftcalcite, Faser- u. Nagelkalke und grobkristalline Verfüllungen von Resthohlräumen, die sich aus meteorischen Formationswässern abgeschieden haben, liegen im $\delta^{13}C$ zwischen -1,5 u. +1,5‰ (Tab.6, Kap.5.3). Sie sind also ohne Beteiligung "oxidierten" Kohlenstoffs durch anderweitige Auflösung marinen Karbonats entstanden. Da Kluftcalcite zumindest tendenziell mit der KF des benachbarten Gesteins korrelieren (R=0,78; ohne Abb.) dürfte ihr Karbonat wenigstens teilweise aus der nächsten Umgebung stammen.

Calcite aus dem Unteren Schiefer und Unteren Stein sind auffälligerweise nicht so leicht wie ihr Nebengestein (Tab.6, Kap.5.3, Proben C 680-82). Frühdiagenetischer Calcit aus Mende ergab Werte zwischen -2,0 u. +0,2‰ (vgl. Kap.5.3).

FAZIT

Das Karbonat der bituminösen Schiefer variiert im $\delta^{13}C$ zwischen -4‰ (ausnahmsweise -10‰) und +2‰, parallel zum $\delta^{13}C$ des OM. Im Gegensatz zu Kalken haben Schiefer und nichtdolomitische graue Mergel ihr ursprüngliches $\delta^{13}C$ weitgehend bewahrt. Die bei den Schiefern zu beobachtenden $\delta^{13}C$-Variationen spiegeln offenbar Veränderungen im ^{13}C-Gehalt des kalkigen Nannoplanktons wieder, sie sind keinesfalls diagenetisch entstanden. Resedimentiertes Karbonat kann nur eine ganz untergeordnete Rolle spielen.

Nichtdolomitische graue Mergel liegen im $\delta^{13}C$ nahe +1‰, Tone tendieren zu etwas geringeren Werten. Die Dolomitisierung der grauen Mergel hat eine Abnahme des ^{13}C-Gehalts um durchschnittlich 1‰ bewirkt. Frühdiagenetisch zementierte Kalke und Konkretionen fallen durch ungewöhnlich geringe Werte bis -17‰ auf. Sie enthalten z.T. erhebliche Mengen Kohlenstoff aus der Oxidation sedimentorganischen Materials. Spätdiagenetische Calcite (-1,5 bis +1,5‰) haben sich ohne Beteiligung "oxidierten" Kohlenstoffs gebildet.

Die höchsten ^{13}C-Gehalte weisen Belemniten auf (-1 bis +4‰). Ebenso wie Schiefer sind Belemniten der Fazies B isotopisch schwerer als jene der Fazies C. Dies deutet auf Veränderungen im $\delta^{13}C$ des AGK des Meerwassers hin.

5.3 SAUERSTOFFISOTOPE

EINLEITUNG

Das $\delta^{18}O$ von Karbonaten richtet sich bei Abscheidung im Isotopengleichgewicht nach dem ^{18}O-Gehalt der wässrigen Lösung und nach der Temperatur. Kinetische und, bei biogenen Karbonaten, metabolische Isotopieeffekte können Abweichungen von der Gleichgewichtsfraktionierung zur Folge haben. Ferner besteht die Möglichkeit nachträglichen Isotopenaustauschs zwischen Karbonat und wässriger Phase.

Auf der starken Temperaturabhängigkeit der Fraktionierung $CaCO_3/H_2O$ beruhen die Paläotemperaturskalen von McCREA (1950), EPSTEIN et al. (1951, 1953), EPSTEIN (1976) und CRAIG (1965). Sie beträgt im Temperaturintervall 5-30°C etwa -0,24‰/°C. Calcit im Gleichgewicht mit Meerwasser von 0‰ SMOW (-29,9‰ PDB) hat bei 16,5°C ein $\delta^{18}O$ von 0‰ PDB. Für Mg-Calcit vergrößert sich die Fraktionierung um 0,06‰/Mol% $MgCO_3$; Aragonit sollte gegenüber Calcit um etwa 0,6‰ an ^{18}O angereichert sein (TARUTANI et al. 1969).

Normales Meerwasser besitzt ein je nach Salinität nur wenig um 0‰ SMOW (etwa -1 bis +1‰) schwankendes $\delta^{18}O$ (EPSTEIN & MAYEDA 1953). Zur Zeit des Jura kann sich sein ^{18}O-Gehalt nur geringfügig von dem heutigen unterschieden haben (SAVIN & EPSTEIN 1970). Man geht sicherlich nicht völlig fehl, wenn man (unter Berücksichtigung des gegenwärtig in den polaren Eiskappen gebundenen isotopisch leichten Wassers) einen Wert in der Gegend von -1‰ SMOW annimmt (vgl. HUDSON 1977).

Im Fall von Niederschlagswässern bewirken Evaporation und Kondensation eine Verarmung an ^{18}O, wobei der ^{18}O-Gehalt gewöhnlich mit zunehmender geographischer Breite und Höhe über dem Meeresspiegel abnimmt (im Extremfall bis auf ca. -60‰ SMOW) und zudem jahreszeitlich variiert (DANSGAARD 1964 u.a.). Süßwasserzufluß verringert daher das $\delta^{18}O$ des Meerwassers. Umgekehrt hat die Eindunstung von Meerwasser eine ^{18}O-Anreicherung zur Folge (Auflösung von Salzen verändert das $\delta^{18}O$ nicht). Diese Beziehung zwischen Salinität und $\delta^{18}O$ gilt jedoch nur für das offene Meer, nicht aber für abgeschnürte Becken. So zeichnen sich Karbonate hypersaliner Bereiche oft durch niedrigen ^{18}O-Gehalt aus (VEIZER 1977a). Andererseits treten im limnischen

Milieu wie z.B. dem ostafrikanischen Kivu-See durchaus auch positive $\delta^{18}O$-Werte (SMOW) auf (DEGENS et al. 1973).

Porenwässer können sich, sobald nicht mehr im Überschuß vorhanden, durch Austauschprozesse isotopisch verändern. Vor allem im Zuge der Diagenese von Silikaten und Skelett-Opal kommt es zu einer gewissen ^{18}O-Abnahme, so etwa in Gegenwart von Basalten (THOMPSON 1972), vulkanischen Aschen (EADE & ANDERSON 1975, PERRY et al. 1976) oder Radiolarien (LAWRENCE 1973). Equilibrierung mit Karbonaten bei erhöhter Temperatur sollte dagegen den ^{18}O-Gehalt des Porenwassers vergrößern (und den ^{18}O-Gehalt der Karbonate verringern).

^{18}O-Anreicherung durch Isotopenaustausch mit Karbonaten spielt vor allem für das $\delta^{18}O$ von Formationswässern eine beträchtliche Rolle. Isotopenuntersuchungen haben andererseits gezeigt, daß in Sedimentbecken auf den Kontinenten Formationswässer selbst noch in großen Tiefen durch Zuflüsse von Niederschlagswässern gespeist werden (CLAYTON et al. 1966, HITCHON & FRIEDMAN 1969). Von geringerer Bedeutung für die Isotopenzusammensetzung solcher Wässer ist Ultrafiltration durch Tone (GRAF et al. 1965, COPLEN & HANSHAW 1973).

Junge marine Karbonatsedimente weisen größtenteils $\delta^{18}O$-Werte zwischen -2 u. +3‰ auf (GROSS 1964, KEITH & WEBER 1964, MILLIMAN 1974). Innerhalb dieser Spanne bewegen sich auch Coccolithen (ANDERSON & COLE 1975, MARGOLIS et al. 1975) und Nannoplankton-reiche Sedimente, soweit diagenetisch unverändert (LAWRENCE 1973, MAGARITZ 1974, SCHOLLE 1974, EADE & ANDERSON 1975, MATTER et al. 1975, LÉTOLLE et al. 1978, McKENZIE et al. 1978 u.a.). Ihr entsprechen Temperaturen zwischen 5 u. 25°C, d.h., die Karbonatausfällung erfolgte weitgehend im Gleichgewicht mit dem Meerwasser. Zwar wurden in Laborexperimenten mit Coccolithophoriden vereinzelt Abweichungen von der Gleichgewichtsfraktionierung bis zu 6‰ in Richtung kleinerer Werte beobachtet (GOODNEY 1977, DUDLEY & GOODNEY 1979), doch sind derart krasse biologische Isotopieeffekte aus der Natur nicht bekannt.

Im Vergleich zu unverfestigten Sedimenten besitzen Karbonatgesteine sehr häufig deutlich geringere ^{18}O-Gehalte. KEITH & WEBER (1964) geben für epikontinentale Kalke des Jura als Mittelwert -5,9‰ an. Ein genereller Trend zu niedrigerem $\delta^{18}O$ mit zunehmendem Alter bzw. fortschreitender Diagenese wurde auch von vielen anderen Autoren beschrieben (einen Überblick gibt

HUDSON 1977). Der Grund für die ^{18}O-Verarmung dürfte vor allem in der Rekristallisation metastabiler Phasen (Neomorphismus von Mg-Calcit zu Calcit, Aragonit-Inversion) und der Zementation der Sedimente bei hohen Temperaturen oder/und isotopisch verändertem Porenwasser zu suchen sein (ANDERSON & SCHNEIDERMAN 1973, DOUGLAS & SAVIN 1975, MATTER et al. 1975, VELZER 1977a, McKENZIE et al. 1978).

Isotopisch leichte Kalke oder Dolomite entstehen aber auch in Gegenwart ^{18}O-armer Niederschlagswässer, sei es durch Rekristallisation und Zementation junger Sedimente während der Heraushebung über den Meeresspiegel (GROSS 1964, LAND & EPSTEIN 1970) oder im späteren Kontakt mit Formations- bzw. Grundwässern meteorischen Ursprungs (CHOQUETTE 1968, MAGARITZ 1974, 1975, SCHOLLE 1974,1977). Im zweiten Fall spielt wahrscheinlich Zementation in Verbindung mit Drucklösung eine wichtige Rolle (MIMRAN 1977).

Hingegen kann die frühdiagenetische Zementation pelagischer Karbonatsedimente im kalten Tiefenwasser zur Bildung Hartgrund-ähnlicher Krusten mit hohem ^{18}O-Gehalt führen (MILLIMAN 1974). $\delta^{18}O$-Trends in Konkretionen wurden verschiedentlich als Anzeichen sich verändernder Porenwasser-Zusammensetzung oder steigender Temperatur gewertet (HOEFS 1970, HUDSON & FRIEDMAN 1976). Direkter Isotopenaustausch zwischen flüssiger und fester Phase durch Selbstdiffusion des Sauerstoffs in den Kristalliten sollte sich nach ANDERSON (1969) im Fall mesozoischer Gesteine bei einer Korngröße von 5 µm erst oberhalb 200°C bemerkbar machen.

Langfristige Variationen im $\delta^{18}O$ von Karbonatsedimenten mögen, sofern weltweit korrelierbar, aber auch auf veränderte Ablagerungsverhältnisse zurückgehen (COPLEN & SCHLANGER 1973, LÉTOLLE et al. 1978). Zur Paläotemperatur-Bestimmung wurden mit unterschiedlichem Erfolg vor allem Belemniten und Foraminiferen herangezogen (BOWEN 1964,1966, TAN et al. 1970, SAITO & VAN DONK 1974, DUPLESSY 1978, BERGER 1979). Das $\delta^{18}O$ von Süßwasserkarbonaten ist sehr variabel und spiegelt den geringeren ^{18}O-Gehalt der meisten Niederschlagswässer wieder (BAERTSCHI 1957, CLAYTON & DEGENS 1959, VOGEL 1959, KEITH & WEBER 1964).

Die Fraktionierung zwischen Dolomit und Calcit sollte bei tiefen Temperaturen etwa 4-6‰ betragen, wenn man Hochtemperatur-Daten extrapoliert (SHEPPARD & SCHWARCZ 1970). In der Natur ist Dolomit nur selten so viel schwerer als koexistierender Calcit (WEBER 1964, CLAYTON et al. 1968a).

Meist hat der Fraktionierungsfaktor sehr viel kleinere oder verschwindend geringe Werte (DEGENS & EPSTEIN 1964, FRITZ 1967, CLAYTON et al. 1968b, FRITZ & SMITH 1970, TAN & HUDSON 1971). Manchmal ist Dolomit auch leichter als Calcit (PANDEY & SHARMA 1970, BAUSCH & HOEFS 1972). FRITZ & SMITH (1970) nehmen aufgrund ihrer Versuche an, daß die Gleichgewichtsfraktionierung zwischen Protodolomit (ungeordneter Ca-Dolomit) und Calcit höchstens 2-3‰ ausmacht und dadurch die normalerweise nur geringen Unterschiede zwischen Dolomit und Calcit zustande kommen. Hierfür sprechen auch Untersuchungen von FONTES & DESFORGES (1975) an authigenen Dolomiten und Mg-Calciten.

Auf die Möglichkeit nachträglichen Isotopenaustauschs mit isotopisch leichten Wässern haben BAUSCH & HOEFS (1972) hingewiesen. Sptädiagenetische Dolomitisierung von Kalken kann sich durch ausgesprochen niedriges $\delta^{18}O$ des Dolomits zu erkennen geben (CHOQUETTE 1968).

RESULTATE

Das $\delta^{18}O$ der Karbonate wurde bereits früher eingehend diskutiert (KÜSPERT 1977). An dieser Stelle kann nur eine zusammenfassende Darstellung unter Einbeziehung einer Reihe zwischenzeitlich durchgeführter Analysen gegeben werden. $\delta^{18}O$-Daten sind Abb.12,14,15 und Tab.5,6 zu entnehmen, sie beziehen sich, soweit nicht anders bezeichnet, auf Gesamtkarbonat (bearbeitet wurden hauptsächlich die Bohrungen 1001, 1003 u. 1006).

Anhand ihres Sauerstoff-Isotopenverhältnisses lassen sich die Karbonate in drei Gruppen einteilen:

a) Belemniten und frühdiagenetischer Calcit mit einem $\delta^{18}O$ wie es für rezente marine Karbonate typisch ist

b) Spätdiagenetische Calcite, die aus Niederschlagswässern abgeschieden wurden

c) Sedimentäres Karbonat, das diagenetischen Veränderungen unterworfen war und daher zwischen den Gruppen (a) und (b) liegt

I SEDIMENTE

In dieser Gruppe haben Kalke, Blaugraue Mergel u. Opalinuston die höchsten und bituminöse Schiefer die niedrigsten ^{18}O-Gehalte (bituminöse Kalke: -6,6 bis -1,9‰, nichtbituminöse Kalke: -5,2 bis -1,6‰, Blaugraue Mergel: -5,6 bis -4,4‰, Opalinuston: -6,4 bis -4,7‰, bituminöse Schiefer: -8,6 bis -5,2‰). Aschgraue Mergel und bituminöse Einschaltungen vermitteln zwischen Blaugrauen Mergeln und Schiefern, wobei bituminöse Einschaltungen meist ein wenig leichter als benachbarte Mergel sind. Tonmergel-Lagen im Opalinuston besitzen deutlich geringere $\delta^{18}O$-Werte als die Tone selbst.

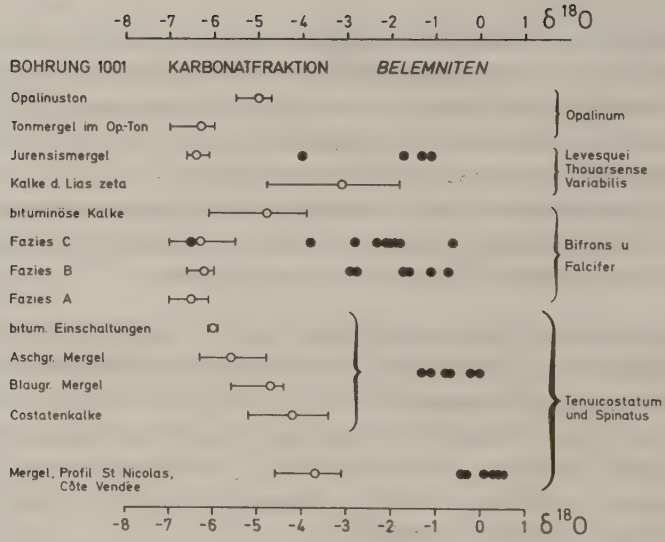
Kalke unterscheiden sich von angrenzenden Schiefern bzw. Mergeln immer durch merklich höheren ^{18}O-Gehalt (nur zwischen Costatenkalken und Blaugrauen Mergeln ist die Differenz gering). Bituminöse Kalke sind innerhalb der Gruppe der Kalke isotopisch am leichtesten, Lias zeta-Kalke am schwersten. Die jeweils schwersten Kalke reichen im $\delta^{18}O$ an Belemniten heran. Zwischen bituminösen Schiefern aus den verschiedenen Faziesbereichen waren keine signifikanten Unterschiede festzustellen.

Für Bohrung 1001 ergeben sich im einzelnen folgende Mittelwerte des $\delta^{18}O$ der KF (Abb.15):

Opalinuston	-5,0 ± 0,3‰	4 Proben
Tonmergel im Opalinuston	-6,3 ± 0,4‰	4 "
Jurensismergel	-6,4 ± 0,2‰	4 "
Lias zeta-Kalke	-3,1 ± 1,1‰	4 "
Bituminöse Schiefer, Fazies C	-6,4 ± 0,6‰	15 "
" " Fazies B	-6,3 ± 0,2‰	6 "
" " Fazies A	-6,6 ± 0,3‰	5 "
Bituminöse Kalke	-4,7 ± 0,7‰	6 "
Bituminöse Einschaltungen	-6,0 ± 0,1‰	3 "
Aschgraue Mergel	-5,7 ± 0,5‰	4 "
Blaugraue Mergel	-4,8 ± 0,5‰	4 "
Costatenkalke	-4,3 ± 0,6‰	4 "
Calcitfraktion dolomitischer Mergel	-4,8 ± 0,4‰	5 "
Dolomitfraktion dolomitischer Mergel	-6,1 ± 1,1‰	5 "
z.Vgl.: Tonmergel von St. Nicolas	-3,7 ± 0,7‰	6 "

Schwankungen innerhalb lithologischer Einheiten einer Bohrung sind meist gering. Zwischen verschiedenen Lokalitäten bestehen jedoch systematische

Abb.15



Sauerstoff-Isotopenzusammensetzung von Karbonatfraktion (Gesamtkarbonat) und Belemniten des württembergischen Ober-Lias und unteren Dogger alpha. Karbonatfraktion (insgesamt 74 Proben): Variationsbreiten u. Mittelwerte für lithologische Einheiten der Bohrung 1001 (Werte aus Küspert 1977). Zum Vergleich: Graue Tonmergel des Profils St. Nicolas.

Unterschiede von etwa 1-2‰. Die höchsten ^{18}O-Gehalte wurden jeweils in Bohrung 1006, die niedrigsten in 1003 gefunden (Mittelwert für bituminöse Schiefer von 1001: 6,4‰, 1003: 7,4‰, 1006: 6,0‰). Posidonienschill-Lagen tendieren im Vergleich zu benachbarten Schiefern zu etwas kleineren $\delta^{18}O$-Werten. Verwitterung beeinflußt die Isotopenzusammensetzung der Proben, wenn überhaupt, dann nur ganz geringfügig.

Sieht man von einem Teil der Kalke ab, so sind die Gesteine durchweg deutlich leichter als rezente marine Karbonate. Andererseits liegen die Werte größtenteils innerhalb der von KEITH & WEBER (1964) angegebenen

Spannweite für ausgewählte marine jurassische Kalke (-7,4 bis -2,6‰, 1σ). Trotz seines viel zu geringen $\delta^{18}O$ hat sich zumindest das Karbonat der Schiefer zweifellos in Meerwasser annähernd "normaler" Isotopenzusammensetzung gebildet. Dies beweisen u.a. die "realistischen" Werte der meisten Belemniten und des frühdiagenetischen Calcits (siehe unter II u. III). Auch die gleichbleibend hohe Diversität der Nannoflora spricht eindeutig für vollmarine Bedingungen (HEMLEBEN et al. 1980).

Für alle Gesteine mit Werten unter -4‰ würde Kalkfällung im Isotopengleichgewicht unvernünftig hohe Temperaturen über 30°C bedeuten (bei Meerwasser von -1‰ SMOW). Ungleichgewichtseffekte von 5‰ und mehr scheiden aber schon wegen der lokalen $\delta^{18}O$-Unterschiede als Erklärung aus. Die meisten der Werte entsprechen daher sicherlich nicht dem ursprünglichen $\delta^{18}O$ der Sedimente.

Frühzeitiger Austausch mit isotopisch verändertem Porenwasser kann jedoch den ^{18}O-Gehalt der KF nicht derart stark vermindert haben. Aus dem einen oder anderen Grund kommen weder Silikatdiagenese noch Süßwasser-Invasion bei zeitweiligem Trockenfallen im Lias zeta, laterale Grundwasser-Infiltration vom Festland, aufdringendes Kompaktionswasser aus dem nichtmarinen Keuper oder Ultrafiltration als mögliche Ursachen für Veränderungen des Porenwassers in Betracht. Es fehlen sowohl geeignete Silikate noch ist in den Profilen eine generelle ^{18}O-Abnahme zum Hangenden oder Liegenden hin zu verzeichnen (die frühdiagenetisch zementierten Lias zeta-Kalke weisen die höchsten ^{18}O-Gehalte auf!). Überdies ergaben sich für bituminöse Schiefer von Whitby und Mende ähnliche Werte wie in Süddeutschland (Tab.6).

Ferner wären die Unterschiede zwischen den verschiedenen Gesteinsarten nur schwer verständlich. Vor allem sollte man für diagenetisch überprägte Kalke niedrigere und nicht höhere $\delta^{18}O$-Werte als für Schiefer bzw. Mergel erwarten (Zementation der Kalke im kalten Tiefenwasser hätte zu absolut gesehen höheren Werten geführt). Außerdem gleichen sich frühdiagenetisch stark zementierte und kaum zementierte Kalke im $\delta^{18}O$ (d.h. $\delta^{18}O$ und $\delta^{13}C$ sind nicht korreliert). Identische Werte wurden für eine frühdiagenetische Konkretion aus dem Unteren Schiefer erhalten (Tab.6). Selbst eine verhältnismäßig spät entstandene, flach linsenförmige Konkretion aus dem Oberepsilon, die ein bereits völlig kompaktiertes Treibholz umschloß, hatte ein $\delta^{18}O$, wie es für die bituminösen Kalkbänke typisch ist (Tab.6, Probe

C 670). Wenigstens bis zum Zeitpunkt ihrer Bildung kann sich das Porenwasser demnach isotopisch noch nicht entscheidend verändert gehabt haben.

Unwahrscheinlich ist auch, daß es zur Equilibrierung zwischen KF und Porenwasser bei hoher Temperatur gekommen ist. Zwar mögen die maximal erreichten Temperaturen hinlänglich hoch gewesen sein (vgl. Kap.6.2.3), doch hätte dann das gesamte Karbonat der Ölschiefer bei der höchsten Temperatur nahezu vollständig austauschen müssen. Es ist nicht einzusehen, warum dies der Fall gewesen sein soll. Wiederum blieben die systematischen Unterschiede zwischen den einzelnen Gesteinsarten unerklärlich. Darüber hinaus fanden sich in Bohrung 1006, die nahe dem Zentrum der Wärmeanomalie von Urach-Kirchheim liegt, gerade die höchsten und nicht wie dann zu erwarten die niedrigsten ^{18}O-Gehalte. Ferner stand bei Erreichen der Maximaltemperatur Porenwasser sicher nicht mehr im Überschuß zur Verfügung, sodaß durch ^{18}O-Anreicherung in der wässrigen Phase der Effekt nur in verringertem Umfang zum Tragen gekommen wäre (vgl. die Modellrechnung von McKENZIE et al. 1978). Auch ein Zusammenspiel mehrerer Faktoren dürfte auszuschließen sein.

Somit bleibt als letzte Möglichkeit nur Isotopenaustausch mit ^{18}O-armen Niederschlagswässern in Form von Grund- bzw. Formationswässern übrig. Für diesen Vorgang spricht vor allem die Tatsache, daß sowohl in Bohrung 1003 als auch im Steinbruch Mössingen um bis zu etwa 2‰ kleinere Werte als bei vergleichbaren Proben anderer Aufschlüsse auftreten (Abb.12, Kap.4). Beidesmal stehen sie offensichtlich in Zusammenhang mit mehreren tektonischen Klüften und betreffen sowohl Schiefer und Kalke als auch graue Mergel und Opalinuston. Dabei wurden besonders niedrige $\delta^{18}O$-Werte nicht nur in unmittelbarer Nachbarschaft der Klüfte, sondern auch im Dezimeter- bis Meterabstand von ihnen entfernt gefunden (KÜSPERT 1977). Vermehrter Wasserdurchsatz im Bereich der Klüfte ist allem Anschein nach für die dort weitergehende Verschiebung des $\delta^{18}O$ verantwortlich (die Klüfte sind jetzt zum größten Teil mit isotopisch leichtem Calcit verfüllt; siehe unten).

Dementsprechend lassen sich $\delta^{18}O$-Variationen zwischen den verschiedenen Gesteinsarten auf Unterschiede in der Permeabilität der Gesteine und vielleicht auch auf Unterschiede im Kalkgehalt zurückführen. Dazu paßt, daß der Posidonienschiefer im Gegensatz zu hangenden und liegenden Schichten meist relativ gut geklüftet ist und daher zumindest bei flacher Überdeckung als Grundwasserleiter fungiert. Seine Basis ist häufig Quellhorizont. Dem-

gegenüber wirken die angrenzenden Mergel und Tone ausgesprochen wasserstauend. Die geringe Wasserdurchlässigkeit des Opalinustons äußert sich schon darin, daß Ammoniten z.T. noch in Aragonit enthalten sind (im Posidonienschiefer wurde Aragonit allerdings bereits frühdiagenetisch gelöst).

Wegen ihrer geringen Permeabilität und ihres hohen Kalkgehalts unterliegen Kalke am wenigsten nachträglichem Isotopenaustausch. Bei Kalkbänken und Konkretionen nähert sich das $\delta^{18}O$ zu den Rändern hin demjenigen der angrenzenden Schiefer bzw. Mergel an (KÜSPERT 1977 u. Tab.6). Dies kann als Anzeichen für eine von den Rändern her fortschreitende Veränderung des $\delta^{18}O$ gewertet werden.

Der hohe OM-Gehalt der Schiefer hat also offenbar nicht, wie man vielleicht erwarten würde, eine ausgeprägte Abdichtung gegenüber zirkulierenden Formationswässern zur Folge. Sauerstoff-Isotopenverhältnisse lassen sich eventuell dazu benutzen, den langfristigen Wasserdurchsatz durch stark undurchlässige, karbonatführende Gesteinskomplexe (speziell Tonsteine) zu studieren, die z.B. für die Lagerung von Sonderabfällen geeignet erscheinen.

Unklar bleibt die Art und Weise des Isotopenaustauschs zwischen KF und Wässern. Direkter Isotopenaustausch zwischen fester und flüssiger Phase kann wohl ausgeschlossen werden, da hierfür die Temperaturen sicherlich zu niedrig waren. Auch der Austausch zwischen Oberflächenschichten der Kristallite und umgebender Lösung dürfte sich nur geringfügig ausgewirkt haben (HAMZA & BROECKER 1974). Rekristallisation instabiler $CaCO_3$-Modifikationen scheidet als Ursache ebenfalls weitgehend aus. Die $\delta^{18}O$-Verschiebung in der Umgebung von Klüften ist bei weitem zu groß, als daß sie auf Zementation verbliebenen Porenraums in Gegenwart von Niederschlagswässern zurückgehen könnte.

Ganz allgemein erscheint die Menge des Zements in den Schiefern viel zu gering, um für deren niedriges $\delta^{18}O$ verantwortlich zu sein. Sie müßte für Bohrung 1001 in der Größenordnung von 50% des Gesamtkarbonats liegen, wenn man für den (beispielsweise als Folge von Drucklösungserscheinungen entstandenen) Zement das $\delta^{18}O$ der Kluftcalcite von -11‰ und für das sedimentierte Karbonat -2‰ ansetzt (ein Wert, wie er für Belemniten typisch ist).

Möglicherweise spielt sich der Austausch zwischen Karbonat und Formationswässern durch kleinräumige Lösungs- und Fällungsvorgänge unter

Beibehaltung der Gestalt der einzelnen Karbonatpartikel ab. Jedenfalls zeigt sich, daß auch weitgehend konsolidierte, calcitische Sedimente bei niedrigen Temperaturen innerhalb geologisch relativ kurzer Zeiträume mit Formationswässern in Austausch treten können.

Die KF der Schiefer steht weder im Gleichgewicht mit heutigem Grundwasser noch repräsentiert ihr $\delta^{18}O$ eine "eingefrorene" fossile Gleichgewichtslage. Primäre Unterschiede im $\delta^{18}O$ sollten somit im Lauf der Zeit zwar vermindert, aber nicht völlig ausgelöscht worden sein. Aus dem innerhalb eines Profils konstanten $\delta^{18}O$ der Schiefer läßt sich daher mit aller Vorsicht schließen, daß Temperatur und Salinität des oberflächennahen Meerwassers im Verlauf der Ölschiefersedimentation im wesentlichen unverändert geblieben sind. Zu diesem Ergebnis kommen auch HEMLEBEN et al. (1980) aufgrund ihrer Untersuchungen der Nannoflora (in die gleiche Richtung weisen die δD-Analysen, Kap.6.2.5).

Die Dolomitfraktion der grauen Mergel ist durchschnittlich 1,3‰ leichter als die Calcitfraktion (Tab.5, Kap.5.2). Geht man von einer Gleichgewichtsfraktionierung zwischen Dolomit und Calcit von 4-6‰ aus, sollte sich der Dolomit erst nach dem Eindringen leichter Niederschlagswässer gebildet haben. Legt man den geringeren Wert von 2-3‰ zugrunde, wäre an Formationswässer intermediärer Zusammensetzung oder Bildungstemperaturen über 50°C zu denken. Auf jeden Fall weisen die Daten in Einklang mit den anderen Ergebnissen auf einen späten Zeitpunkt der Dolomitisierung hin.

II BELEMNITEN

Neben frühdiagenetischem Calcit zeichnen sich Belemnitenrostren durch die höchsten ^{18}O-Gehalte aus. Sie sind im allgemeinen 3-5‰ isotopisch schwerer als das Wirtsgestein. Ihr Calcit wurde offenbar nahezu im Gleichgewicht mit Meerwasser praktisch normaler Isotopenzusammensetzung ausgeschieden und, wenn überhaupt, dann wesentlich weniger nachträglich verändert als die KF der Sedimente. Für die einzelnen Profilabschnitte ergaben sich folgende Mittelwerte des $\delta^{18}O$ (Abb.15):

	Jurensismergel	-2,1 ± 1,2‰	4 Proben
	Fazies C	-2,1 ± 0,9‰	9 "
	Fazies B	-1,8 ± 0,8‰	6 "
	Blaugraue Mergel bis Fleins	-0,7 ± 0,5‰	6 "
z.Vgl.:	Tonmergel von St. Nicolas	+0,1 ± 0,3‰	6 "

Dabei fällt auf, daß Belemniten nicht nur im $\delta^{13}C$, sondern auch im $\delta^{18}O$ mit der KF des Nebengesteins in Beziehung stehen. Dies wird besonders deutlich, wenn man Belemniten aus den Tonmergeln von St. Nicolas (die in der Gruppe der Mergel weitaus am schwersten sind) mit Belemniten aus Süddeutschland vergleicht.

Ausgehend von Meerwasser mit -1‰ SMOW errechnet man für Belemniten aus Fazies B u. C hypothetische Temperaturen von 15-25°C (ohne 2 extrem leichte, sicherlich veränderte Proben aus C), für Belemniten von St. Nicolas sogar nur 10-14°C. Wie bei der KF sind keine systematischen Unterschiede zwischen Fazies B u. C festzustellen. Die Werte stimmen recht gut mit den Ergebnissen von BOWEN (1964) für Belemniten des deutschen Lias epsilon überein. Hingegen bewegen sich die wenigen $\delta^{18}O$-Werte von FRITZ (1964) in der Gegend von -1‰ (17°C). Isotopische Inhomogenitäten innerhalb der Rostren, wie sie z.B. SPAETH et al. (1971) beschreiben, dürften durch die Art der Probennahme weitgehend eliminiert worden sein.

Es liegt nahe, den bezüglich der KF gleichgerichteten $\delta^{18}O$-Trend der Belemniten ebenfalls auf diagenetische Prozesse zurückzuführen. Diese Vermutung wird einmal durch die Beobachtung gestützt, daß die Streuung der Belemniten-Werte mit abnehmendem $\delta^{18}O$ offenbar ansteigt. Zum anderen ist nach HÜCKEL & HEMLEBEN (1976) die Feinstruktur vieler Belemnitenrostren aus dem Posidonienschiefer durch sekundäre Calcitabscheidung gekennzeichnet und ihre Erhaltung damit vergleichsweise schlechter als in Tonsteinen mit Aragonitvorkommen. Somit könnte sich das $\delta^{18}O$ von Belemniten aus dem Posidonienschiefer (wenn auch weit weniger als das $\delta^{18}O$ der KF) durch Zementation oder Rekristallisation der Rostren im Kontakt mit isotopisch leichten Formationswässern in Richtung kleinerer Werte verschoben haben.

Jedoch muß auch die Möglichkeit primärer $\delta^{18}O$-Variationen ins Auge gefaßt werden. In diesem Fall würden die Werte der Belemniten eine gewisse Temperaturzunahme oder/und Salinitätsabnahme zu Beginn des Toarcium andeuten (Bereich Blaugraue Mergel bis Fleins). Daraus wiederum ließe sich u.U. auf eine verstärkte Dichteschichtung des Meerwassers im Toarcium schließen, die das Einsetzen anaerober Verhältnisse begünstigt hätte (in Sapropelen des östlichen Mittelmeers haben WILLIAMS & THUNELL 1979 2-3‰ geringere $\delta^{18}O$-Werte für planktonische Foraminiferen gefunden als sonst üblich!).

Neben Belemniten wurden noch 2 Proben aragonitischer Ammonitenschalen bearbeitet (Tab.6), und zwar die eines *Leioceras opalinum* des Dogger alpha sowie eine Sammelprobe von Aragonitammoniten aus dem Lias epsilon des Hesselbergs/Mittelfranken (normalerweise findet man die Ammoniten des Posidonienschiefers nur in Periostracum-Erhaltung). Beidesmal ergaben sich Werte nahe -6‰. Die Röntgenanalyse zeigte, daß ein erheblicher Teil des Aragonits bereits in Calcit umgewandelt war (die Schale des *Leioceras* enthielt zusätzlich noch reichlich Sphalerit). Das aberrante $\delta^{18}O$ der Proben wird verständlich, wenn man annimmt, die Aragonit-Inversion sei erst in Gegenwart leichter Niederschlagswässer erfolgt.

III DIAGENETISCHE CALCITE

Frühdiagenetischer Calcit wurde nur in zwei Fällen entdeckt. In beiden handelt es sich um frühdiagenetische Konkretionen aus Südfrankreich, die mir W. RIEGRAF zur Verfügung stellte. Sie umschließen Treibholzstücke, die erst nach Anlage der Konkretion auf einen Bruchteil ihrer ursprünglichen Größe zusammengeschrumpft sind. Der so entstandene Hohlraum hat sich sukzessive mit braunem, grobkörnigem Calcit verfüllt (ausführliche Beschreibung der Konkretionen in RIEGRAF 1980). Dieser Calcit ergab $\delta^{18}O$-Werte zwischen -2,6 u. -1,6‰ (Tab.6), was Temperaturen von 19-24°C entspricht (für Meerwasser mit -1‰ SMOW).

Da die Abscheidung sicherlich im Isotopengleichgewicht erfolgte, muß das Porenwasser in diesem frühen Stadium noch annähernd Meerwasserzusammensetzung gehabt haben (somit kann das Tiefenwasser zumindest nicht infolge Eindunstung stark salinar gewesen sein). Es zeigt sich weitgehende Übereinstimmung mit dem $\delta^{18}O$ der Belemniten, wobei die Probe mit dem höchsten ^{18}O-Gehalt nur wenig leichter als die isotopisch schwersten Belemniten ist. Falls die Rostren im oberflächennahen Wasser gebildet wurden, dürfte demnach kein starker Temperaturgradient innerhalb der Wassersäule bestanden haben.

Anders als bei Belemniten hat man für die grobkristallinen diagenetischen Calcite nachträglichen Isotopenaustausch kaum zu erwarten. Die ^{18}O-Abnahme in Richtung der jüngsten Calcitgeneration der Drusen könnte als Temperaturzunahme um 3°C bis zum Abschluß des ganzen Kalkfällungs-Vorgangs interpretiert werden (Probe C 600). Parallel zum $\delta^{18}O$ nimmt das $\delta^{13}C$ des Calcits ab, das der Konkretion selbst dagegen zu.

Alle spätdiagenetischen Calcite wie die im Oberepsilon häufigen Faser- und Nagelkalke, Calcitdrusen und andere Verfüllungen von Resthohlräumen sowie Kluftcalcite pendeln zwischen -11,2 u. -8.9 ‰ (Tab.6). Sie wurden durchweg aus reinen Niederschlagswässern abgeschieden (eine interessante Sonderstellung nimmt die Calcitausfüllung eines Ammoniten des Altdorfer Marmor (Probe 34 C) mit -5,2‰ ein, die zudem unter erheblicher Beteiligung "oxidierten" Kohlenstoffs entstanden sein muß). Kluftcalcite aus Bohrung 1001 ergaben nur -9,3 bis -7,3‰ und wurden offenbar aus Formationswässern ausgefällt, die durch Isotopenaustausch mit Karbonaten bereits an ^{18}O angereichert waren (KOSPERT 1977).

Niederschläge im Bereich der Schwäbischen Alb bewegen sich etwa zwischen -15 u. -6‰; bei Grundwässern kann man von -11 bis -10‰ SMOW ausgehen (mündl. Mitteilung B. KOLLER 1979). Für Faser- und Nagelkalke würde dies Bildungstemperaturen um 14°C, also wenig über der Temperatur des oberflächennahen Grundwassers von rund 10°C, für Kluftcalcite Temperaturen um 20°C bedeuten (im Fall von Meerwasser müßte man unrealistische 70-80°C annehmen!). Die Kluftcalcite könnten sich aber auch zu Zeiten kälteren Klimas (Pleistozän?) und damit isotopisch leichteren Grundwassers abgeschieden haben (die bereits erwähnten, bis zu 2 cm breiten und mit mehreren Generationen spätigen Calcits verfüllten Klüfte gehen auf kleine Störungen in der Umgebung von Mössingen zurück, die möglicherweise mit der dortigen Albrandflexur in Verbindung stehen).

Nicht völlig auszuschließen ist natürlich, daß die spätdiagenetischen Calcite bei noch etwas höheren als den angegebenen Temperaturen aus entsprechend etwas schwereren Niederschlagswässern ausgefällt wurden. Augenfällig ist jedoch, daß es nach der Invasion meteorischer Formationswässer eine späte Kalkfällungsphase gegeben hat, während der Resthohlräume ausgefüllt wurden und Faser- und Nagelkalke Platz gegriffen haben.

FAZIT

Aufgrund ihres $\delta^{18}O$ lassen sich die untersuchten Karbonate in drei Gruppen einteilen:

a) Belemnitenrostren (im wesentlichen -3 bis +0,5‰) und frühdiagenetischer Calcit (-2,6 bis -1,6‰) haben sich bei mittleren Temperaturen im oder nahezu im Gleichgewicht mit Meerwasser praktisch normaler Isotopenzusammensetzung gebildet. Da das $\delta^{18}O$ der Belemniten in Beziehung zum $\delta^{18}O$

Tab.6

Isotopenzusammensetzung diagenetischer Calcite
und diverser anderer Karbonate

Probe	$\delta^{13}C$	$\delta^{18}O$	Beschreibung
8 Proben	-0,8 bis +0,8 Mittelw.:-0,1	-9,9 bis -9,2 Mittelw.:-9,5	Faser- und Nagelkalke aus Bohrungen 1001-1006 (aus: Küspert 1977)
19 Proben	-0,3 bis +1,5 Mittelw.:+0,8	-10,5 bis -11,2 Mittelw.: -10,9	Kluftcalcite, Bohrung 1003 und Steinbruch Mössingen (aus: Küspert 1977)
C 680	-0,5	-9,6	Calcitdrusen in Konkretionen
C 681	-0,4	-9,6	aus dem Unteren Schiefer von Dotternhausen
C 682	-1,5	-10,0	Calcitkristalle aus Ammonitengehäuse, Unterer Stein von Dotternhausen
C Sau	-1,0	-10,7	teilweise calcifizierter Saurierwirbel
34	-4,2	-1,9	Karbonatmatrix des Altdorfer Marmor, Profil Teufelsbach (Urlichs 1971)
34 C	-6,7	-5,2	Calcitausfüllung eines Dactylioceras des Altdorfer Marmor, Profil Teufelsbach
C 670.1	+0,3	-4,3	flach linsenförmige Karbonat-
C 670.2	+0,6	-4,0	konkretion, Oberepsilon von
C 670.3	+0,4	-4,3	Weilheim a. d. Teck,
C 670.4	+0,5	-4,4	vertikaler Schnitt
Ko 1	-15,1	-3,7	frühdiagenetische Konkretion
Ko 3	-14,5	-3,6	aus dem Unteren Schiefer von
Ko 5	-11,3	-4,7	Dotternhausen, ø 40 cm, Pr.1: Mitte, Pr.5: Rand, horizontale Probennahme
C 600.9	+0,8	-3,1	frühdiagenetische Konkretion
C 600.10	+0,3	-2,8	aus Mende, die Gagatrest um-
C 600.11	0,0	-2,7	schließt, ø: 10 cm, Proben-
C 600.12	-0,3	-2,4	nahme horizontal von außen nach innen
C 600.13	+0,2	-1,6	beim Schrumpfen des Holzrests
C 600.14	-1,4	-2,1	nachgewachsener Calcit
C 600.15	-2,0	-2,3	Pr.13: zuerst gebild. Calcit
C 600.16	-1,8	-8,9	spätdiagenet. Calcitausfüllung eines Schrumpfrisses innerhalb des Gagats

Fortsetzung Tab.6

Probe	$\delta^{13}C$	$\delta^{18}O$	Beschreibung
C 650.4	-0,2	-2,6	frühdiagenetischer Drusencalcit aus einer weiteren gagatführenden Konkretion von Mende
C ArL	-0,4	-5,5	z.T. in Calcit umgewandelte aragonitische Ammonitenschalen a.d. Oberepsilon d. Hesselbergs, Mittelfranken (hauptsächl. Hildoceraten)
C ArD	+0,2	-6,3	z.T. calcitisierte Aragonitschale eines Leioceras opalinum aus dem Dogger alpha der Bohrung 1001
770	+1,6	-6,2	bituminöser Schiefer aus Mende, Südfrankreich
741	-6,3	-6,2	dunkle Tonsteine und
736	-4,5	-8,1	bituminöse Schiefer
734	-4,8	-5,9	aus Whitby, Yorkshire
731	-3,1	-7,3	(Karbonatfraktion)

---

der KF steht, ist zu vermuten, daß sich der ^{18}O-Gehalt von Belemniten aus dem Posidonienschiefer im Lauf der Diagenese etwas verringert hat.

b) Spätdiagenetische Calcite (-11,2 bis -8,9‰) wie Faser- und Nagelkalke, Calcitdrusen und Kluftcalcite sind erst nach dem Eindringen isotopisch leichter Niederschlagswässer entstanden.

c) Gesteine liegen im $\delta^{18}O$ zwischen den Gruppen (a) und (b), wobei jeweils Kalke (-6,6 bis -1,6‰) die schwersten und bituminöse Schiefer (-8,6 bis -5,2‰) die leichtesten Werte aufweisen. Je nach Permeabilität dürften sich die Gesteine mehr oder weniger intensiv durch postsedimentären Isotopenaustausch mit meteorischen Formationswässern verändert haben. Die Dolomitisierung der grauen Mergel muß zu einem verhältnismäßig späten Zeitpunkt vor sich gegangen sein. Systematische Unterschiede in Temperatur oder Salinität des Meerwassers scheinen zwischen den drei Faziesabschnitten nicht bestanden zu haben.

6 ORGANISCHES MATERIAL

6.1 ORG.C-GEHALT

Der org.C-Gehalt mariner Sedimente hängt von mehreren Faktoren ab, und zwar von

a) der Menge des angelieferten OM, bestimmt durch marine Primärproduktion und Zufuhr von terrestrischem OM

b) der Intensität des Abbaus der organischen Substanz durch Bakterien, Pilze und Metazoen

c) der Sedimentationsrate und Korngrößenverteilung

Bioturbation verlängert die Zutrittsdauer von O_2 bzw. $SO_4^=$ zu dem abgelagerten OM ganz wesentlich und begünstigt schon dadurch die Oxidation des OM stark. Nach Aufzehrung des O_2 geht die bakterielle Zersetzung des OM erst in Verbindung mit Nitrat-, später vor allem in Verbindung mit Sulfatreduktion und schließlich durch Fermentationsprozesse weiter.

Die Bestimmung von Oxidationsraten unter natürlichen Bedingungen und Laborexperimente deuten darauf hin, daß der anaerobe Abbau von OM durch sulfatreduzierende Bakterien genauso effektiv ist wie die aerobe Oxidation (Schrifttum hierzu in DEUSER 1975 und DEMAISON & MOORE 1980). Hoher org.C-Gehalt reduzierender Sedimente scheint also weniger die direkte Folge des Fehlens freien Sauerstoffs als vielmehr die Folge der Abwesenheit grabender und sedimentfressender Organismen zu sein.

Hohe Sedimentationsraten bewirken einerseits eine "Verdünnung" des OM, andererseits aber rasche Einbettung und damit Konservierung. Umgekehrt wird bei sehr langsamer Sedimentation der größte Teil des OM zerstört. Daher bieten mittlere Sedimentationsraten die günstigsten Voraussetzungen für die Anreicherung von OM.

Der Einfluß der Korngröße auf die Oxidationsgeschwindigkeit darf im vorliegenden Fall unberücksichtigt bleiben, da man es ausschließlich mit feinkörnigen Sedimenten zu tun hat. Ebenso kann von dem mengenmäßig sehr geringen

terrestrischen OM-Anteil des Posidonienschiefers abgesehen werden. Zu den für den org.C-Gehalt wichtigen Faktoren siehe im übrigen TISSOT & WELTE (1978) und die lesenswerte Arbeit von DEMAISON & MOORE (1980).

In Abb.7-10, Kap.4 ist der org.C-Gehalt für die einzelnen Profile graphisch dargestellt. Zusammenfassend ergibt sich folgendes Bild:

org.C-Gehalt (in %):	Mittelwert	Variations-breite	Proben-anzahl
BOHRUNGEN 1002 u. 1005			
Opalinuston	1,0	0,8 - 1,3	4
Graue Mergel	0,5	0,3 - 0,9	10
Nichtbituminöse Kalke	0,2	-	2
Bituminöse Schiefer Fazies B + C	8,4	5,7 -12,7	13
Bioturbationshorizont Fazies B	4,2	-	1
Bituminöse Schiefer Fazies A	11,3	7,1 -17,6	7
Bituminöse Schiefer unterhalb Fleins	2,4	-	1
Bituminöse Kalke	1,7	1,5 - 1,9	4
Bituminöse Einschaltungen	4,3	3,3 - 6,2	3
TRIMEUSEL			
Bituminöse Schiefer+ Fazies B + C	7,4	2,3 -11,3	8
Bituminöse Schiefer+ Fazies A	12,2	9,1 -15,6	3
Bituminöse Schiefer unterhalb Siemensiknollen	14,7	12,5 -16,9	2
Bituminöse Kalke	2,7	1,5 - 3,4	5
STEINGRABEN			
Bituminöse Kalkmergel+	3,9	3,2 - 5,0	4
Bituminöse Kalke	1,9	1,5 - 2,7	4
Bituminöse Schiefer unterhalb Siemensiknollen	8,8	-	1

+ einschl. Aufarbeitungshorizonte

Als Mittelwert aller Schieferproben aus Süddeutschland (ohne Steingraben) erhält man 9,3% org.C (bituminöse Kalke: 2,1%). Bei den Bohrungen 1002 u. 1005 wurde der höchste org.C-Gehalt beidesmal oberhalb des Unteren Steins in Fazies A gefunden. Den mit 22,3% höchsten Wert überhaupt ergab ein bituminöser Tonstein aus Fazies A der Grube Georg Friedrich (3,1% Karbonat). In den Profilen Steingraben und Trimeusel waren jeweils die verhältnismäßig kalkarmen Schiefer im Liegenden der Siemensiknollen am org.C-reichsten. Zwei bereits stark verwitterte Proben aus dem obersten Amaltheenton dieser Profile hatten 1,0 bzw. 0,7% org.C. Die gleichfalls ziemlich verwitterten Tonmergel von St. Nicolas führen nur etwa 0,1% org.C.

Obige Werte stimmen recht gut mit den bisher publizierten Daten überein. So beträgt nach BITTERLI (1963b) der org.C-Gehalt im Toarcium Mittel- und Westeuropas selten mehr als 15%. Ähnliches haben BRUDER (1968) und JOACHIM (1970) im schwäbischen Posidonienschiefer gefunden. Für Norddeutschland nennt SCHMITZ (in: v. GAERTNER et al. 1968) 10-15%; für die Ölschiefer-Lagerstätte Schandelah bei Braunschweig geben BKB & VEBA (1977) 4-15%, im Durchschnitt 10,5% an. In der DDR treten in Bereichen mit sehr guter OM-Führung Gehalte von 7-15% auf (KUNZ & BAUSS 1975). Das Unter-Toarcium des Pariser Beckens hat nach Durand et al. (1972) 5-14%, nach HUC & DURAND (1977) im Mittel 8,6% aufzuweisen (12 Proben). Für den Ostrand des Pariser Beckens erhielt HUC (1976) 5-11%, im Durchschnitt 7,4% (32 Proben). Nur in Nordost-England liegen die Werte nach GAD et al. (1969) generell niedriger: Maximal etwa 8% in den Jet Rock Shales und 3% in den Bituminous Shales; in Hard Shales, Main Alum Shales und Cement Shales nur bis zu 2% org.C. HALLAM (1967) berichtet von 3-12% im Bereich der *falcifer*-Zone.

Für Württemberg läßt sich folgendes sagen: Fazies A fällt durch die höchsten org.C-Gehalte auf (der Untere Schiefer wird auch als Ölflöz bezeichnet). Zwischen Fazies B u. C bestehen geringere Unterschiede (Mittelwert Fazies B: 9,3%, Fazies C: 7,8%). Der org.C-Gehalt variiert von Probe zu Probe stark, so daß die Ergebnisse nur bedingt als repräsentativ anzusehen sind. Dementsprechend tendiert der org.C-Gehalt auch nur mit sehr breiter Streuung mit abnehmendem $\delta^{13}C$ des OM zu höheren Werten (Abb.16a). Da die Schiefer der Fazies A weniger Karbonat enthalten (Abb.16b), ergibt sich für sie das geringste Karbonat/org.C-Verhältnis (Abb.16c).

Daraus darf jedoch nicht ohne weiteres auf vermehrte Anlieferung oder bessere Konservierung des OM zur Zeit von A geschlossen werden. Trägt man

nämlich das Verhältnis Klastika/org.C gegen $\delta^{13}C$ auf, ist keine Korrelation zu erkennen (Abb.16d). Berechnet wurde das Klastika/org.C-Verhältnis näherungsweise als:

$$\text{Klastika/org.C} = (100\% - \%\ \text{Karbonat} - 1{,}32 \cdot \%\ \text{org.C}) / \%\ \text{org.C}$$

Aus obigem läßt sich folgern, daß der höhere org.C-Gehalt in Fazies A in der Hauptsache auf geringere "Verdünnung" des OM (und der Klastika) durch Karbonat zurückgeht, die gegenläufige Beziehung zwischen % Karbonat und % org.C also offenbar im wesentlichen Veränderungen der relativen Sedimentationsrate des Karbonats wiedergibt. Zunahme des org.C-Gehalts bei Abnahme des Karbonatsgehalts haben auch verschiedene andere Bearbeiter des Posidonienschiefers festgestellt (vgl. JOACHIM 1970).

Für die Bohrungen 1002 u. 1005 findet man folgende Klastika/org.C-Werte: Fazies A: 5,6; Fazies B: 6,2; Fazies C: 7,0. Unveröffentlichte Daten der BEB, Hannover für die Bohrungen 1001 u. 1002, die ein repräsentativeres Bild als die vorliegenden Meßwerte geben, bestätigen weitgehend obige Schlußfolgerung. Danach ist das Klastika/org.C-Verhältnis im Durchschnitt in Fazies A u. B praktisch gleich groß und nimmt erst in Fazies C etwas zu.

Auch die org.C-Werte der fränkischen Profile und der Grube Georg Friedrich deuten darauf hin, daß weniger die Fazies als die angelieferte Karbonatmenge den org.C-Gehalt der Schiefer diktiert. Dies gilt jedoch offensichtlich nicht für bituminöse Einschaltungen, Bioturbationshorizonte und OM-arme Schiefer unterhalb des Fleins (Hainzen), deren Klastika/org.C-Werte zwischen 12 u. 34 liegen.

Ein regionaler Vergleich der Mittelwerte von Schiefern aller drei Faziesbereiche zusammengenommen zeigt folgende Klastika/org.C-Verhältnisse: 1002: 6,3; 1005: 6,3; Trimeusel: 6,5; Steingraben: 8,2; Schandelah: 5,2 (nach Angaben von BKB & VEBA 1977 errechnet). Ungleich höhere Werte ergeben sich für Whitby (nach GAD et al. 1969): 43 insgesamt und 15 im Jet Rock. Zudem variieren diesem Autor zufolge Karbonat- und org.C-Gehalt in gleicher Richtung, was auf Veränderungen der Sedimentationsrate des tonigen Materials oder der allgemeinen Produktivität des Planktons zurückgehen könnte (höchste Karbonat- u. org.C-Gehalte in den Jet Rock Shales). Relativ am meisten OM wurde im norddeutschen Raum zugeführt, wo man zudem die größte Mächtigkeit antrifft.

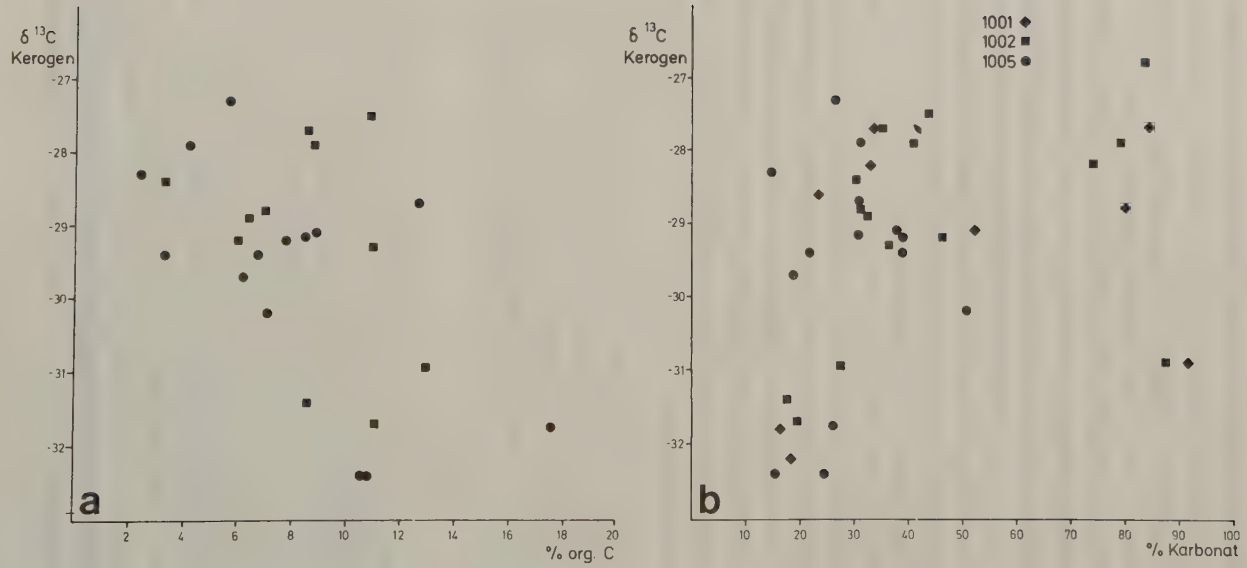

δ 13C
Kerogen
-27
-28
-29
-30
-31
-32
a
2
4
6
8
10
12
14
16
18
20
% org. C
δ 13C
Kerogen
1001
1002
1005
-27
-28
-29
-30
-31
-32
b
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
% Karbonat

Abb. 16

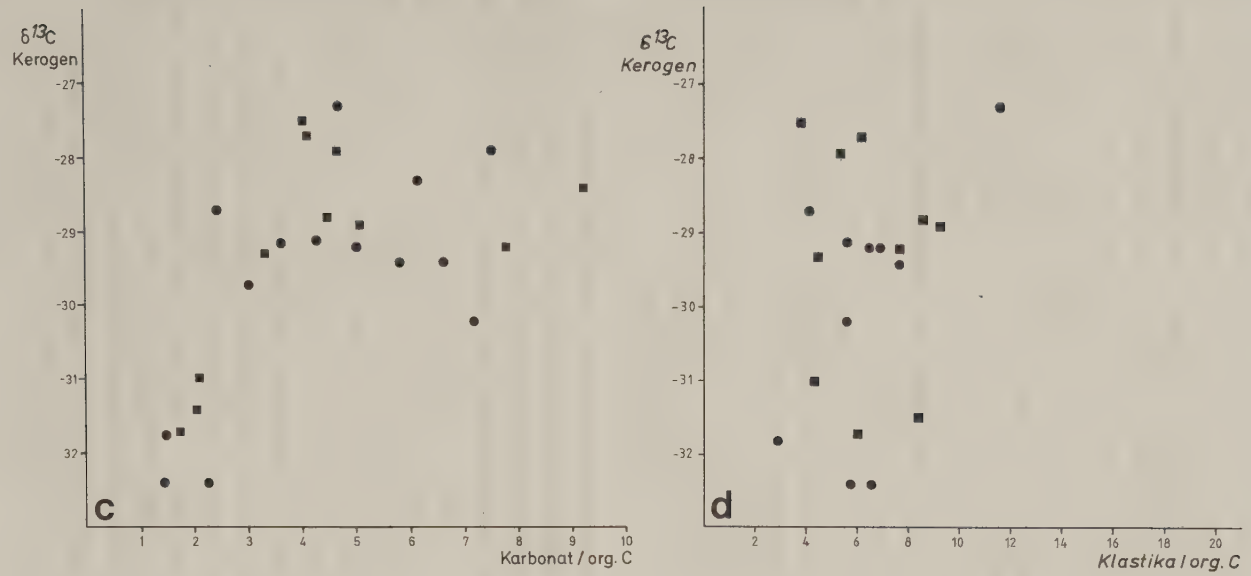


Abb. 16

Karbonat- und org.C-Gehalt im bituminösen Toarcium der Bohrungen 1001, 1002 u. 1005 in Abhängigkeit vom ^{13}C-Gehalt des Kerogens.

(a)-(c) einschließlich bituminöser Einschaltungen, (b) einschließlich bituminöser Kalkbänke.

$\delta^{13}C$-Werte der Bohrung 1001 beziehen sich auf org.C.

Bezieht man die bituminösen Kalke in die Überlegung mit ein, so stellt sich heraus, daß ihr Klastika/org.C-Verhältnis mit 6,5 (1002: 9,5; Trimeusel: 4,8; Steingraben: 5,7) zumindest im Durchschnitt beinahe genau gleich ist dem der bituminösen Schiefer mit 6,6 (alle süddeutschen Proben). Für Grube Georg Friedrich erhält man: Bituminöser Kalk: 3,4; benachbarte bituminöse Schiefer (2 Proben): 3,6.

Somit erscheint das OM in den Kalken nur besonders stark "verdünnt", sei es durch sedimentiertes Karbonat oder Zement. Der höhere org.C-Gehalt der Schiefer hat folglich nichts mit einer eventuell größeren Oxidationsresistenz des OM, etwa durch frühzeitige Adsorption an Tonminerale, zu tun. Umgerechnet auf karbonatfreie Schiefer würde ein Klastika/org.C-Verhältnis von 6,6 im übrigen einen org.C-Gehalt von 12,6% bedeuten.

ANMERKUNG

Für den schwäbischen Posidonienschiefer gilt angenähert:

$$\text{Gew.\% OM} \simeq 1{,}32 \cdot \text{\% org.C} \qquad \text{sowie:}$$

$$\text{Vol.\% OM} \simeq \{ 1{,}59 - [(1{,}07 \cdot \text{Gew.\% OM} \cdot 1/100\%) + 0{,}63]^{-1} \} \cdot 100\%$$

(OM: 1,0 g/cm³, mineralische Substanz: 2,7 g/cm³)

Beispielsweise entsprechen 10% org.C somit 29,3 Vol.% OM. Im Bohrloch liefert daher ein Dichte-log Aufschluß über den org.C-Gehalt (FERTL in: YEN & CHILINGARIAN 1976). Den Angaben von BKB & VEBA (1977) für Schandelah zufolge ergeben 10% org.C eine Schwelausbeute nach FISCHER-SCHRADER von 5,0% Schieferöl.

FAZIT

In Süddeutschland liegt der org.C-Gehalt für Ölschiefer zwischen 2,3 u. 17,6% (Mittelwert: 9,3%) und für bituminöse Kalke zwischen 1,5 u. 3,4% (Mittelwert: 2,1%). Langfristig gesehen bestimmt, sowohl was Schiefer als auch Kalke betrifft, hauptsächlich die relative Sedimentationsgeschwindigkeit des Karbonats den org.C-Gehalt. Dies erklärt weitgehend, warum der org.C-Gehalt in der karbonatarmen Fazies A am höchsten ist. Der org.C-Gehalt eignet sich daher kaum als Faziesindikator innerhalb des Posidonienschiefers. Drastische Änderungen der organischen Produktivität oder der Oxidationsrate des OM hat es offenbar nicht gegeben. Graue Mergel führen um 0,5%, Opalinuston um 1,0% org.C.

6.2 KEROGEN

Kerogene sind meist komplexe Gemenge bestehend einerseits aus "figurierten" Partikeln wie Algen, Sporen, Pollen, Gewebefragmenten und anderem Detritus, andererseits aus "amorpher" Substanz, deren Aggregate keine festen Umrisse besitzen und die sich morphologisch keiner bestimmten Organismengruppe mehr zuordnen läßt. Amorphes Kerogen geht entweder aus unlöslichem Zellwandmaterial von Mikroorganismen hervor (PHILP & CALVIN 1976) oder stellt das Endprodukt der Diagenese löslicher organischer Verbindungen dar, die sowohl aquatischer als auch terrestrischer Herkunft sein können.

Die Diagenese beginnt mit der Zerlegung der Biopolymere in wasserlöslicher Monomere. Diese wandeln sich anschließend durch Polymerisation bzw. Polykondensation und unter teilweisem Verlust funktioneller Gruppen über Fulvo- und Huminsäuren als Zwischenstufen zu dem unlöslichen, hochmolekularen Geopolymer Kerogen um (NISSENBAUM & KAPLAN 1972, HUC & DURAND 1974, NISSENBAUM 1974, WELTE 1974). Die zunächst noch "unreifen" Kerogene spalten unter dem Einfluß wachsender Temperatur ölartiges Bitumen, Kondensat und Gas ab (Katagenese) und gehen letztendlich in ein hochinkohltes, zunehmend graphitähnliches Residuum über (Metagenese).

Zur Charakterisierung von Kerogenen stehen zahlreiche Verfahren zur Verfügung: Durchlicht- und Auflichtmikroskopie mit weißem und UV-Licht, Elektronenmikroskopie, EA, DTA, TGA, ESR, IR- und UV-Spektroskopie, Elektronenstrahl- und Röntgendiffraktometrie, Isotopenanalyse, quantitative naßchemische Identifizierung funktioneller Gruppen, Fragmentierung durch Oxidation, Hydrierung u. Pyrolyse und Analyse der Reaktionsprodukte (ROBINSON 1969b, SAXBY in: YEN & CHILINGARIAN 1976). Durch Kombination mehrerer Untersuchungsmethoden gelingt es, chemische Strukturmodelle für Kerogene zu entwickeln (z.B. YEN in: YEN & CHILINGARIAN 1976).

6.2.1 ELEMENTARANALYSE

Untersuchungen an Kerogenen mittels EA wurden vor allem von FORSMAN & HUNT (1958), McIVER (1967), MARCHAND et al. (1969), LAPLANTE (1974) und DURAND & ESPITALIÉ (1976) durchgeführt. Daten über die französischen Unter-Toarcium-Ölschiefer haben DURAND et al. (1972) und HUC (1977) veröffentlicht.

Die EA erlaubt eine erste Orientierung über Typ und Inkohlungsgrad von Kerogenen. Hierzu trägt man die Meßwerte in ein H/C-O/C-Diagramm ein, wie es zuerst von VAN KREVELEN (1961) für Kohlenmazerale verwendet wurde. TISSOT et al. (1974) unterscheiden drei Haupttypen von Kerogenen, deren Positionen im van Krevelen-Diagramm sich mit fortschreitender Inkohlung entlang der in Abb.17 gegebenen "Entwicklungslinien" verschieben. Alle Kerogene verlieren in einer ersten Phase Sauerstoff, und zwar vorwiegend durch CO_2- und H_2O-Abspaltung (Diagenese) und in einer zweiten Phase Wasserstoff durch Freisetzung von Kohlenwasserstoff-Verbindungen (Katagenese u. Metagenese).

Ölschiefer führen schwach bis mäßig stark inkohlte Kerogene vom Typ I u. II. Gesteine mit Kerogenen des Typs III werden als kohlige Schiefer oder Brandschiefer bezeichnet, ihr OM geht im wesentlichen auf Landpflanzen zurück. Kerogene vom Typ I sind am wasserstoffreichsten und ermöglichen dementsprechend die höchste Ölausbeute bei der Pyrolyse. Sie bestehen entweder aus "figurierten" Algen oder aber ganz aus amorphem Material. Bei dem "figurierten" Kerogen handelt es sich im marinen Milieu vorzugsweise um Tasmaniten (Tasmanite des Perm von Australien und des Jura von Alaska), in Süß- und Brackwasser-Bereichen hauptsächlich um *Botryococcus*-Kolonien (Torbanite und Boghead-Ölschiefer des Karbon und Perm von Schottland, Frankreich, Australien und Südafrika). Das amorphe Kerogen der eozänen Green-River-Ölschiefer der westlichen USA hingegen dürfte seine Entstehung morphologisch nicht fossilisierbaren lipidreichen Algen und selektiver Anreicherung von Lipiden durch bakterielle Aufarbeitung des OM verdanken.

Im Vergleich zu den stark aliphatischen Kerogenen vom Typ I enthalten Kerogene vom Typ II mehr alizyklische und aromatische Strukturelemente. Sie stellen das OM der meisten Erdöl-Muttergesteine. Neben vorwiegend amorpher Substanz, die allgemein auf diverse aquatische Mikroorganismen (Phyto- u. Zooplankton, Bakterien) zurückgeführt wird, finden sich wechselnde Mengen von Algen, Sporen, Pollen und terrigenem Detritus (Huminite, Vitrinite u. Inertinite). Beispiele für Ölschiefer mit Kerogenen dieses Typs sind der ordovizische Kukkersit Estlands, die Irati-Ölschiefer des Perm von Brasilien und die limnischen Ölschiefer des Eozän von Messel bei Darmstadt (eine zusammenfassende Darstellung über Ölschiefer-Kerogene geben TISSOT & WELTE 1978).

Das Ergebnis der EA an 16 Proben bituminöser Schiefer der Bohrungen 1002 u. 1005 ist Abb.17 u. 18 zu entnehmen. Die Meßwerte beruhen jeweils auf

Doppel- oder Mehrfachanalysen. Zur EA von Bitumen und Gagat siehe Kap.6.3.2 bzw. 6.4.

Durchweg gehört das Kerogen praktisch zum Typ II und ist nur relativ schwach inkohlt (Proben der korrespondierenden französischen Ölschiefer wurden von TISSOT et al. 1974 zur Definition des Kerogentyps II herangezogen!). Die Proben der Bohrung 1005 aus dem Bereich der Wärmeanomalie von Urach-Kirchheim weisen einen nur ganz geringfügig höheren Inkohlungsgrad als jene der Bohrung 1002 auf (vgl. Kap.6.2.3 u. 6.3.1). Immerhin haben sie aber in etwa Erdölreife erlangt, ohne daß jedoch das H/C-Verhältnis schon nennenswert abgenommen hätte (Grenze Diagenese-Katagenese).

Weder das H/C-, O/C- oder N/C-Verhältnis korreliert mit dem $\delta^{13}C$ des Kerogens. Gleiches gilt für die Schwelöl-Ausbeute bezogen auf % org.C, wie sie sich anhand unveröffentlichter Resultate der BEB, Hannover berechnen läßt. Der unterschiedliche Gehalt an akzessorischen Bestandteilen wirkt sich in der EA nicht merkbar aus. Die Elementarzusammensetzung des amorphen Kerogens, das den Hauptbestandteil des OM ausmacht, dürfte somit praktisch der des Gesamtkerogens entsprechen (vgl. Kap.6.2.3). Hervorgegangen ist das amorphe Kerogen demnach sicherlich aus autochthonem marinem OM, und zwar sehr wahrscheinlich aus Mikroorganismen (vgl. auch VANDENBROUCKE et al. 1976).

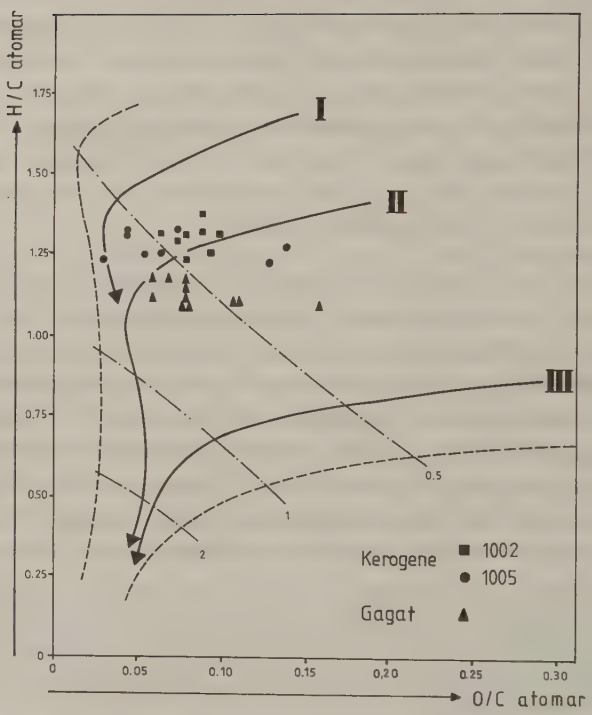
Bei den beiden Proben mit herausfallend hohem O/C-Verhältnis handelt es sich um einen Bioturbationshorizont von Fazies B bzw. um schwach bituminöse Schiefer aus dem Liegenden des Fleins (Hainzen). Möglicherweise liegt ein systematischer Analysenfehler vor. Es ist aber auch denkbar, daß diese Kerogene während der Diagenese noch nicht so viel Sauerstoff abgegeben oder zusätzlich Sauerstoff fixiert haben (z.B. durch Polymerisation von Olefinen zu Peroxiden).

Für die mittlere Zusammensetzung des Ölschiefer-Kerogens erhält man folgende Werte (1005 ohne die beiden oben erwähnten Proben):

Gew%	C	H	O	N	S
Bohrung 1002	74,7	8,1	8,9	1,7	6,6
Bohrung 1005	76,9	8,3	6,1	1,9	6,8

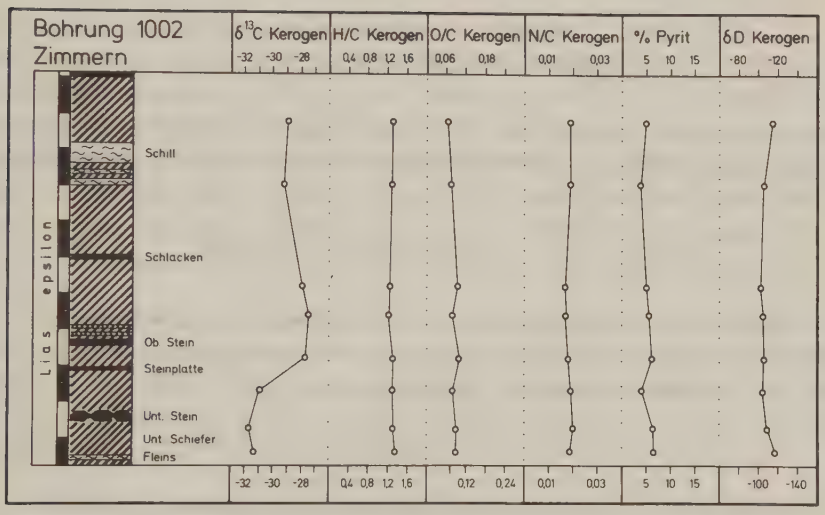
Atomverhältnis	H/C	O/C	N/C	S/C
Bohrung 1002	1,30	0,09	0,019	0,033
Bohrung 1005	1,28	0,06	0,021	0,033

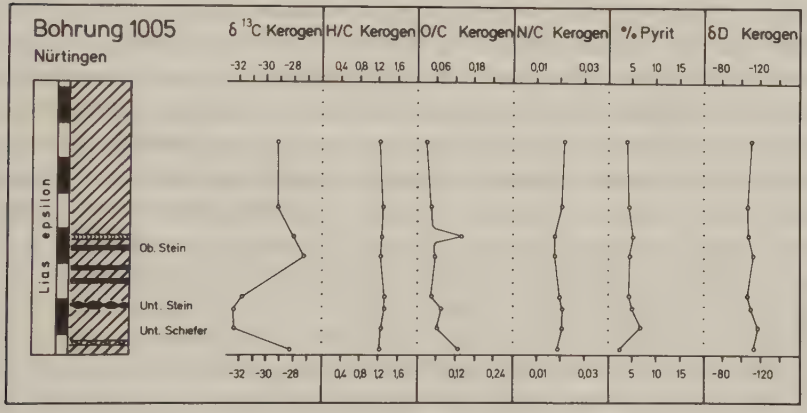
Abb.17



Van Krevelen-Diagramm mit der Elementarzusammensetzung von Ölschiefer-Kerogenen der Bohrungen 1002 u. 1005 sowie von Gagat aus dem süddeutschen Posidonienschiefer.
Inkohlungspfade der Kerogentypen I, II u. III, Iso-Vitrinitreflexionslinien (-·-) und Grenzen des Kerogenfelds (---) nach TISSOT & WELTE (1978), S. 146.

Abb.18





Elementarzusammensetzung (H/C,O/C,N/C) und Wasserstoff-Isotopenverhältnis (δD) des Kerogens sowie Pyritgehalt bituminöser Schiefer des Unter-Toarcium der Bohrungen 1002 u. 1005 im Vergleich zum $\delta^{13}C$ des Kerogens.

Auf 7 Kohlenstoffatome kommt demnach 1 Heteroatom (O,N oder S). Als Summenformel läßt sich für 1002 schreiben:

$$(C_{1000}\ H_{1300}\ O_{90}\ N_{19}\ S_{33})_x$$

Zum Vergleich: Für 3 Proben ähnlichen Inkohlungsgrades aus dem östlichen Pariser Becken findet man nach DURAND et al. (1972) im Mittel (vgl. auch TISSOT & WELTE 1978, S. 153):

H/C: 1,29, O/C: 0,10, N/C: 0,023, S/C: 0,024

HUC (1977) unterscheidet am Ostrand des Pariser Beckens eine nördliche, terrestrisch beeinflußte und eine südliche, rein marine geochemische Provinz. Für letztere errechnet man als Durchschnitt von 6 Proben:

H/C: 1,21, O/C: 0,09, N/C: 0,024, S/C: 0,023

Die Übereinstimmung mit den Werten für Württemberg ist beidesmal mehr oder weniger gut. Nur das S/C-Verhältnis ist deutlich niedriger als das hier einheitlich zugrunde gelegte (vgl. Kap.2). Einige der Proben von HUC (1977) haben allerdings vergleichbare org.S-Gehalte aufzuweisen. Sollte im vorliegenden Fall dennoch ein zu großer S/C-Wert angesetzt worden sein, müßten aus analytischen Gründen alle Punkte im van Krevelen-Diagramm um 0,01 bis 0,02 Einheiten zu höherem O/C verschoben werden (gegen einen höheren O-Gehalt spricht allerdings die schwache C=O-Bande in den IR-Spektren). Da mit zunehmender Inkohlung zwar das N/C der Kerogene so gut wie konstant bleibt, das S/C aber stark abnimmt (DURAND et al. 1972), könnte der gegenüber Bohrung 1002 in 1005 etwas niedrigere O/C-Wert teilweise durch einen ebenfalls verringerten org.S-Gehalt mitverursacht sein.

FAZIT

Das Kerogen der Ölschiefer gehört durchweg zum Typ II und ist relativ schwach inkohlt. Seine Elementarzusammensetzung ist nicht mit dem $\delta^{13}C$ korreliert. Der größte Teil des OM dürfte mariner Herkunft sein. In Bohrung 1005 liegt der Inkohlungsgrad nur geringfügig höher als in 1002, das Kerogen hat dort aber immerhin in etwa Erdölreife erlangt.

6.2.2 INFRAROTSPEKTROSKOPIE

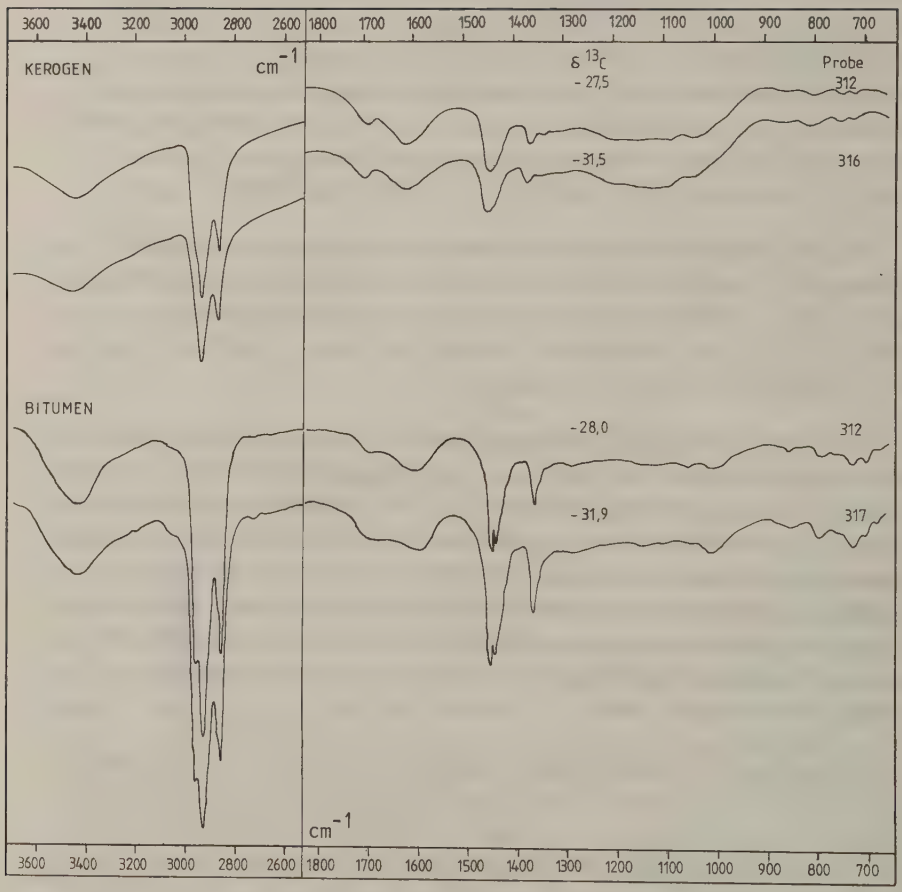
Die IR kann zur Aufklärung der Struktur von Kerogenen beitragen. Sie gibt Aufschluß über das Kohlenstoffgerüst einerseits und funktionelle Gruppen andererseits. Anhand von IR-Spektren lassen sich sowohl die einzelnen Kerogentypen unterscheiden als auch strukturelle Veränderungen im Zuge der Inkohlung sichtbar machen. Wie Humussubstanzen, Kohlen und Asphaltene besitzen Kerogene nur wenige Absorptionsbanden, die z.T. durch Überlagerung mehrerer Banden ähnlicher Frequenz zustande kommen. Normalerweise machen sich lediglich sauerstoffhaltige funktionelle Gruppen in den Spektren bemerkbar.

IR-Untersuchungen an Kerogenen wurden u.a. von FORSMAN & HUNT (1958), MARCHAND et al. (1969) und DURAND & ESPITALIÉ (1976) durchgeführt. ESPITALIÉ et al. (1973), ROBIN (1975), ROBIN & ROUXHET (1976, 1978), ROBIN et al. (1977) und HUC (1977) bearbeiteten Kerogene des französischen Unter-Toarcium, HUC & DURAND (1977) außerdem Huminsäuren.

Eine Serie von 8 Ölschiefer-Kerogenen unterschiedlichen ^{13}C-Gehalts der Bohrung 1002 (Proben wie EA) wurde im Frequenzbereich 700-3600 cm^{-1} untersucht (zur IR des Bitumens siehe Kap.6.3.2). Abb.19 zeigt die Spektren der isotopisch am weitesten auseinanderliegenden Proben. Pyrit ist im fraglichen Spektralbereich opak, so daß er, wenn auch auf Kosten der Qualität der Spektren, nicht abgetrennt zu werden brauchte. Verzichtet wurde auf eine quantitative Auswertung der Spektren (ROBIN et al. 1977) und die Identifizierung einzelner funktioneller Gruppen durch spezifisch angreifende Chemikalien (ROBIN & ROUXHET 1976, 1978).

Im Rahmen der analytischen Reproduzierbarkeit ergaben alle Proben identische Spektren. Insbesondere sind die relativen Anteile aliphatischer, alizyklischer und aromatischer Strukturen in allen drei Faziesbereichen offenbar im wesentlichen gleich groß. Unterschiedliche Gehalte an akzessorischen Bestandteilen haben keinen merklichen Einfluß (vgl. Kap.6.2.3). Die Spektren ähneln denjenigen gering inkohlter Kerogene aus dem Unter-Toarcium des Pariser Beckens. Sie entsprechen Spektren bereits heteroelementarmer, jedoch noch einigermaßen wasserstoffreicher, also relativ schwach inkohlter Kerogene vom Typ II (TISSOT et al. 1974). Die Ergebnisse stehen erwartungsgemäß in Einklang mit der Vorstellung von einer vorwiegend naphtheno-aromatischen Struktur des OM mit geringeren aliphatischen Anteilen, wie sie hauptsächlich von TISSOT et al. (1971) und TISSOT & WELTE (1978) für Kerogene vom Typ II und speziell die der französischen Toarcium-Ölschiefer entwickelt wurde. Im einzelnen treten in den Spektren folgende Banden auf (vgl. Tab.7):

Abb.19



Infrarotspektren von Kerogen und Bitumen unterschiedlicher Isotopenzusammensetzung. Ölschiefer der Fazies A u. B aus Bohrung 1002.

Tab.7

Infrarot-Absorptionsbanden von Kerogenen

Position und Zuordnung der Banden nach Espitalié et al. 1973, Robin et al. 1977 und Rouxhet et al. 1980

V: Valenzschwingung

D: Deformationsschwingung

Position (cm^{-1})	Typ	Bindung	Bemerkungen
3400-3430	V	OH	Phenole, Alkohole, Carboxylgruppen, molekulares Wasser; sehr breite Bande zwischen 2700 u. 3600
3000-3100	V	CH	Olefine, Aromaten; sehr schwach, nur als Schulter sichtbar
2930	V	CH_2,CH_3	meist intensiv; CH_2: 2926, CH_3: 2962, CH_3(aromat.): 2920
2860	V	CH_2,CH_3	meist intensiv; CH_2: 2853, CH_3: 2872, CH: 2890
1710	V	C=O	Carbonyl-, Carboxyl-, Estergruppen
1600-1630	V V D	C=C C=O H-OH	Olefine, Aromaten, Polyaromaten Chinone in Wasserstoff-Brückenbindung freies oder gebundenes Wasser
1455	D	CH_2,CH_3	CH_3: 1460, CH_2(aliphat.): 1465, CH_2(alizykl.): 1450
1395-1400	D	CH	C-$(CH_3)_2$, C-$(CH_3)_3$; selten
1375	D	CH_3	untergeordnet auch CH_2
930-1800	V V D	C-C C-O C-OH	Skelettschwingungen v. Aliphaten u. Aromaten Äther- und Alkoholgruppen, Phenole Alkohole; breite Bande, Untergrundabsorption
750, 820 und 870	D	CH	Aromaten; Schwingungen senkrecht zur Ringebene
720	D		Kettenschwingungen v. Aliphaten mit 4 oder mehr CH_2-Gruppen; scharfe, aber schwache Bande

Eine sehr breite Bande mit einem Maximum bei 3430 cm^{-1}, die auf OH-Gruppen und wahrscheinlich z.T. Spuren adsorbierten Wassers zurückgeht. Die Doppelbande bei 2930 u. 2860 cm^{-1} ist bei allen einigermaßen wasserstoffreichen Kerogenen die intensivste Bande (asymmetrische bzw. symmetrische Valenzschwingungen von CH_2- u. CH_3-Gruppen). Aus dem Intensitätsverhältnis der Banden um 1455 cm^{-1} (CH_2- u. CH_3-Deformationsschwingungen) und 1375 cm^{-1} (praktisch nur CH_3-Deformationsschwingungen) läßt sich der relative Anteil an Methylgruppen abschätzen; er ist verhältnismäßig gering. In Verbindung mit der äußerst schwachen Bande bei 720 cm^{-1} (Schwingungen aliphatischer Ketten mit mehr als drei Methylengruppen) deutet dies auf ein Überwiegen alizyklischer Strukturen hin (vgl. Kap.6.3.2).

Die 1710 cm^{-1}-Bande kann C=O-Bindungen zugeordnet werden (Carbonyl-, Carboxyl-, Estergruppen). Sie geht mit zunehmender Inkohlung rasch zurück und ist bereits kleiner als die 1630 cm^{-1}-Bande, die zum Gutteil durch aromatische C=C-Bindungen hervorgerufen wird und im Lauf der Inkohlung an Intensität gewinnt. Aromatische Strukturen geben sich ferner durch wenig intensive Banden bei 870, 820 u. 750 cm^{-1} zu erkennen. Die sehr breite Absorption zwischen 1800 u. 930 cm^{-1} erklärt sich durch Schwingungen des Kohlenstoffgerüsts, Hydroxylgruppen sowie geringe Probenverunreinigungen. C-O-Bindungen könnten die schwache Bande nahe 1030 cm^{-1} verursachen.

FAZIT

Ölschiefer-Kerogene der drei Faziesbereiche liefern identische Infrarotspektren, insbesondere im Hinblick auf die relativen Anteile aliphatischer, alizyklischer und aromatischer Strukturen. Die Spektren entsprechen denen verhältnismäßig schwach inkohlter Kerogene vom Typ II mit vorwiegend naphtheno-aromatischer Struktur.

6.2.3 MIKROSKOPIE

Mit Hilfe mikroskopischer Verfahren ist es möglich, sedimentorganisches Material anhand von Morphologie, Struktur, Farbe, Reflexions- und Fluoreszenzverhalten zu charakterisieren und nach Herkunft und Inkohlungsgrad zu klassifizieren. Kohlenpetrographische Methoden sind vor allem bei der Kohlenwasserstoff-Exploration von Nutzen. Die wichtigsten Arbeiten über Kerogene gehen zurück auf CORREIA (1969), STAPLIN (1969), ROBERT (1971), TEICHMÜLLER

(1971), BOSTICK (1974), BURGESS (1974), RAYNAND & ROBERT (1976) und DOW (1977). Zur Systematik sedimentorganischer Substanzen, die auf der klassischen Kohlenpetrographie aufbaut (Internat. handbook of coal petrography 1972, STACH et al. 1975), siehe JACOB (1966), ALPERN (1970), COMBAZ (in: ALPERN 1975), HAGEMANN (in: FLEKKEN 1978).

Das bituminöse Unter-Toarcium wurde nach kohlenpetrographischen Gesichtspunkten in Deutschland hauptsächlich von JACOB (in: v.GAERTNER et al. 1968) und TEICHMÜLLER & OTTENJANN (1977), in Frankreich von ALPERN & CHEYMOL (1978) und ALPERN et al. (1978) bearbeitet. HAGEMAN (1974) und FLEKKEN (1978) haben den oberen Lias von Luxemburg untersucht.

Streupräparate von Ölschiefer-Kerogenkonzentraten der Bohrungen 1002 u. 1005 zeigen im Durchlicht amorphes Kerogen als bei weitem vorherrschenden Bestandteil, daneben Algen, insbesondere dickwandige Tasmaniten, ferner opak erscheinende kohlige Teilchen. Das amorphe Kerogen ist von kastanienbrauner Farbe und durchsetzt mit Himbeerpyrit. Seine Struktur kann in Anlehnung an COMBAZ (in: DURAND 1980) als "krümelig" bezeichnet werden. Im Dünnschliff erscheint es in dünnen Lagen und Schlieren, vermengt mit Tonmineralen und Pyrit. Der "Erhaltungszustand" des OM nach CORREIA (1969) dürfte nicht viel über 2 liegen. Diesem Inkohlungsgrad entsprechen im Pariser Becken Maximaltemperaturen in der Größenordnung von 50°C.

Die kohlenpetrographischen Untersuchungen wurden von H.W. HAGEMANN, Aachen an 9 Kerogenkonzentraten (z.T. auch Anschliffen) der Bohrung 1005 ausgeführt. Da sich bei der Schweretrennung von Pyrit die figurierten Komponenten teilweise stark anreicherten, wurden die Analysen hauptsächlich an nicht vorbehandelten Kerogenkonzentraten vorgenommen.

Nach HAGEMANN macht amorphes Material mit hellbrauner Fluoreszenz (sapropelitische Grundmasse, unfigurierter Liptinit) durchweg 80-90% des Kerogens aus, der Rest besteht einerseits aus gelb fluoreszierenden Alginiten und Sporiniten, andererseits aus vitrinitischen und inertinitischen Partikeln. Auch im französischen Unter-Toarcium überwiegt amorphe Substanz bei weitem, sofern man auf chemischem Weg isoliertes Kerogen zur Analyse heranzieht (ALPERN & CHEYMOL 1978, S.523).

Dem amorphen Kerogen können im wesentlichen der "Bituminit (I)" von TEICHMÜLLER & OTTENJANN (1977) bzw. die "lamelles noir-rougeâtre" von

ALPERN & CHEYMOL (1978) gleichgesetzt werden, nicht aber das "diffuse Polymerbitumen" von JACOB (in: v.GAERTNER et al. 1968). Sehr feine, gelblich fluoreszierende Einlagerungen von wenigen µm im amorphen Kerogen werden von ALPERN & CHEYMOL (1978) als "microlamelles" bezeichnet und von TEICHMÜLLER & OTTENJANN (1977) dem Liptodetrinit zugeschlagen. Wahrscheinlich handelt es sich zum größten Teil um die von MÄDLER (in: v.GAERTNER et al. 1968) beschriebenen Algen der Gattung *Nostocopsis* (in den palynologischen Präparaten sind diese Algen nicht enthalten, da sie bei der Mazeration zerstört werden).

Reflexionsmessungen an Vitriniten ergaben für Bohrung 1005 Rm-Werte zwischen 0,48 u. 0,55%, im Mittel 0,51% (Ölimmersion, 546 nm). Diese Werte entsprechen bei Flözkohlen dem Glanzbraunkohlen-Stadium. Da die Durchtränkung mit Bitumen die Reflexion der Vitrinite herabsetzt, rechnen BUNTEBARTH et al. (1979) mit 0,6-0,7% Rm für Kohlenvitrinit gleichen Inkohlungsgrades (Übergang Braunkohle-Steinkohle). Zieht man die Obergrenze des "Erdöl-Fensters" mit DOW (1977) bei 0,6% Rm, so hätten die Kerogene aus 1005 bereits Erdölreife erreicht. Diese Feststellung steht praktisch in Einklang mit dem Ergebnis der EA und dem Extraktgehalt (Kap.6.2.1 u. 6.3.1).

Allerdings ist das Reflexionsvermögen der Vitrinite im fraglichen Inkohlungsintervall ein unzuverlässiger und relativ unempfindlicher Indikator für den Reifegrad. Zudem konnten ALPERN & CHEYMOL (1978) im französischen Unter-Toarcium mehrere Vitrinitpopulationen unterscheiden, von denen eine aufgearbeitete Vitrinite umfaßt. Resedimentierte Kohlenflözteilchen (Bi- u. Trimazerite), wie sie HAGEMANN (1974) und FLEKKEN (1978) zufolge im luxemburgischen Lias häufig vorkommen, scheinen allerdings im schwäbischen Posidonienschiefer zu fehlen.

Ebenso wie Bohrung 1006 liegt 1005 nahe dem heutigen Zentrum der Wärmeanomalie des Geothermalgebiets von Urach-Kirchheim. Aus Messungen des Wärmeflusses an der Erdoberfläche ergibt sich für 1005 ein geothermischer Gradient von 6,3°C/100 m und für 1006 von 8,3°C/100 m gegenüber ca. 2,5-3,0°C/100 m in der Gegend von 1001 und 1002 (CARLÉ 1974). Aufgrund von Bohrlochmessungen und Thermalwasser-Temperaturen kann man für das Zentrum der Anomalie im Bereich des Deckgebirges von 5°C/100 m und bei einer maximalen Überdeckung von ursprünglich etwa 800 m (Dogger u. Malm) von 50-60°C im Lias epsilon ausgehen (mündl. Mitteilung B. KOLLER 1979). BUNTHEBART et al. (1979) kommen bei der Auswertung ihrer Inkohlungsdaten

für die Forschungsbohrung Urach 3 zu dem Schluß, daß ein Gradient von 4,6°C/100 m bereits seit dem Rotliegenden vorhanden ist (für den Posidonienschiefer geben sie ebenfalls 0,5% Rm an). Für Gebiete außerhalb der Anomalie kann man 30-40°C ansetzen.

Trotz einer vielleicht 20-30°C größeren Maximaltemperatur hat das OM in 1005 einen lediglich geringfügig höheren Inkohlungsgrad erreicht als in 1002, wie EA und Extraktgehalt zeigen. Die Vitrinitreflexion dürfte, wenn überhaupt, um höchstens 0,1% angehoben worden sein (TEICHMÜLLER & OTTENJANN 1977 geben für Dotternhausen 0,41% Rm und für das im Einzugsgebiet der Anomalie gelegene Holzmaden 0,40% Rm an).

Auch die kräftige Fluoreszenz im UV- bzw. Blaulicht und die starke positive Alteration (A_J) der Fluoreszenz-Intensität der liptinitischen Substanzen deutet auf einen noch relativ niedrigen Reifegrad des OM in Bohrung 1005 hin. A_J (546 nm, 5 min/30 min) betrug für Alginite +36% (+17 bis +56%, 7 Proben), für das amorphe Kerogen +44% (+37 bis +50%, 3 Proben) und für die mineralisch-bituminöse Grundmasse +23% (+20 bis +25%, 3 Proben).

Nach TEICHMÜLLER & OTTENJANN (1977) sind für schwach inkohlten Posdinienschiefer eine hohe positive Alteration der mineralisch-bituminösen Grundmasse und stark schwankende A_J-Werte charakteristisch. Die "birthline" des Erdöls kann etwa bei 25% A_J und 0,50% Rm gezogen werden. Auch den Fluoreszenz-Daten nach scheint das OM in Bohrung 1005 also ungefähr an der Zone der Erdölbildung angelangt zu sein.

Erst bei der palynologischen Bearbeitung der Bohrung 1005 durch WILLE (1980) stellte sich heraus, daß in Fazies A Inertinite und wahrscheinlich auch Vitrinite sehr viel seltener vorkommen als in Fazies B u. C, weswegen die Präparate aus A nach der Mazeration hell bräunlich, diejenigen aus B u. C hingegen dunkelgrau erscheinen (Vitrinit wird bei der Mazeration entfernt). Tatsächlich sehen Bohrkerne aus Abschnitt A braungrau aus, während in B u. C schwarzgraue Farbtöne vorherrschen. Die Inertinitarmut von Fazies A ist WILLE (1980) zufolge keine lokale Erscheinung, sondern auch im englischen Jet Rock zu beobachten.

FAZIT

Ölschiefer-Kerogene der Bohrung 1005 bestehen zu 80-90% aus amorphem Material mit hellbrauner Fluoreszenz und zu 10-20% aus Alginiten und

Sporiniten sowie vitrinitischen und inertinitischen Teilchen. Fazies A zeichnet sich durch besondere Armut an kohligen Partikeln aus. Das OM ist noch verhältnismäßig gering inkohlt, wie Vitrinitreflexion (im Mittel 0,51% Rm) und positive Alteration der Fluoreszenz-Intensität liptinitischer Substanzen zeigen. Es hat aber im Bereich der Wärmeanomalie von Urach-Kirchheim offenbar annähernd Erdölreife erreicht.

6.2.4 KOHLENSTOFFISOTOPE

EINLEITUNG

Bei der Photosynthese kommt es zum bevorzugten Einbau von ^{12}C in organische Verbindungen. Im Gegensatz zu Karbonat-Kohlenstoff ist daher organischer Kohlenstoff isotopisch meist wesentlich leichter als CO_2 bzw. AGK des Lebensraums der Pflanzen. Isotopen-Häufigkeitsvariationen lassen sich auf den unterschiedlichsten Ebenen beobachten: Zwischen einzelnen Biotopen, Pflanzen- bzw. Tierarten, verschiedenen chemischen Verbindungen eines Organismus und sogar intramolekular zwischen energetisch ungleichwertigen Kohlenstoffpositionen einer Molekülsorte. Beispielsweise können die Organismen eines einzigen Biotops um bis zu 20‰ im $\delta^{13}C$ differieren (PARKER 1964, BLACK & BENDER 1976, HAINES 1976). Fraktionierungsvorgänge treten außerdem bei der Diagenese, Inkohlung und Migration organischer Substanzen auf.

Isotopieeffekte im Zusammenhang mit der Assimilation grüner Pflanzen sind denkbar zum einen bei der Aufnahme von CO_2 bzw. AGK ins Zellinnere, zum anderen bei der eigentlichen Dunkelreaktion sowie anschließenden Syntheseschritten. Ferner hat man mit Fraktionierungsvorgängen bei der Atmung zu rechnen. Wie BAERTSCHI (1952, 1953) zeigte, kann die unterschiedlich rasche Absorption von $^{12}CO_2$ und $^{13}CO_2$ durch alkalische Lösungen den bei der Photosynthese auftretenden Isotopieeffekt nicht hinreichend erklären. Daher schlugen PARK & EPSTEIN (1960) einen zweistufigen Fraktionierungsprozeß im Zuge von CO_2-Aufnahme in die Zellen und Dunkelreaktion selbst vor.

Um das systematisch niedrigere $\delta^{13}C$ von Pflanzen stagnierender Gewässer und tropischer Regenwälder plausibel zu machen, nahm WICKMAN (1952)

an, daß lokal isotopisch leichtes CO_2 bzw. AGK aus der Pflanzenatmung oder Oxidation von OM reassimiliert wird. Diese Vorstellung einer zyklischen ^{13}C-Abreicherung, von CRAIG (1954) zu Unrecht für unmöglich gehalten, wurde von KEELING (1961b) aufgenommen und theoretisch besser begründet. Neuerdings machen LERMAN & LONG (1978) derartige Recyclingeffekte für die Klima- und Standortabhängigkeit des $\delta^{13}C$ von Baumringen verantwortlich (weiteres Schrifttum über Baumringe a.a.O.). CO_2-Recycling findet auch in Treibhäusern statt (SMITH et al. 1976b).

Während der Photosynthese reichert sich natürlich ^{13}C im nichtassimilierten AGK der Pflanzenzellen an und wird durch Gasaustausch mit der Umgebung weggeführt. Andernfalls müßte die Pflanze das $\delta^{13}C$ der Kohlenstoffquelle annehmen (durch Atmung wird kaum ^{13}C entfernt, da respiratorisches CO_2 isotopisch leicht ist: BAERTSCHI 1953, PARK & EPSTEIN 1961, TROUGHTON 1972 u.a.).

Wie man heute weiß, vollzieht sich die entscheidende Fraktionierung bei der Assimilation im ersten Schritt der Dunkelreaktion. Alle anderen Isotopieeffekte sind in der Regel von sekundärer Bedeutung. Für höhere Pflanzen stellte sich folgendes heraus: C_3-Pflanzen, die CO_2 mittels Ribulose-1,5-diphosphat (RuDP) binden (CALVIN-Zyklus), haben $\delta^{13}C$-Werte zwischen etwa -35 u. -21‰. C_4-Pflanzen verwenden Phosphoenolpyruvat (PEP) zur Fixierung von HCO_3^- (HATCH-SLACK-Zyklus) und besitzen Werte zwischen etwa -19 u. -6‰ (BENDER 1971, SMITH & EPSTEIN 1971, TROUGHTON 1972, TROUGHTON et al. 1974). Zum Unterschied zwischen C_3- und C_4-Pflanzen siehe den Abriß von MOORE (1974). CAM-Pflanzen (Crassulacean-acid-metabolism) benutzen sowohl RuDP als auch PEP und variieren zwischen -33 u. -14‰ (BENDER et al. 1973, OSMOND et al. 1973). Optimale Wachstumsbedingungen scheinen geringere Fraktionierungsbeträge zur Folge zu haben (SMITH et al. 1976b).

Experimente in vitro ergaben mit RuDP-Carboxylase $\Delta^{13}C$-Werte von -28 bzw. -24‰ (CHRISTELLER et al. 1976 bzw. WONG et al. 1978), mit PEP-Carboxylase dagegen nur -4 bis -2‰ (WHELAN et al. 1973, REIBACH & BENEDICT 1977, REIBACH et al. 1978). Die Fraktionierung ist kaum temperaturabhängig, was auch in vivo-Versuche mit Pflanzen bestätigen (TROUGHTON & CARD 1975). Insofern besteht eine Diskrepanz zwischen experimentellen Ergebnissen und theoretisch berechneten Werten (LIBBY 1972: +0,36‰/°C).

SILVERMAN & EPSTEIN (1958), PARK & EPSTEIN (1961) und PARKER (1961/62, 1964) bemerkten als erste, daß die Lipidfraktion verschiedenster Organismen gewöhnlich mehrere Promill leichter ist als der betreffende Organismus insgesamt. Nach DENIRO & EPSTEIN (1977) vollzieht sich die diesbezügliche Isotopenfraktionierung bei der Oxidation von Pyruvat zu Acetyl-Coenzym A.

ABELSON & HOERING (1960) wiesen nach, daß die einzelnen Aminosäuren von Mikroorganismen im $\delta^{13}C$ z.T. beträchtlich differieren und daß die Carboxylgruppen jeweils besonders stark an ^{13}C angereichert sind. Dies entspricht auch thermodynamischen Überlegungen, wie überhaupt die mit der Biosynthese einhergehenden kinetischen Fraktionierungseffekte im ganzen betrachtet in Richtung Isotopengleichgewicht ablaufen (LIBBY 1972, GALIMOV 1974,1980).

Schon WICKMAN (1952) und CRAIG (1953) stellten fest, daß marine Organismen häufig mehr ^{13}C enthalten als Landpflanzen, welche überwiegend C_3-Pflanzen sind (atmosphärisches CO_2 ist rund 8‰ leichter als marines HCO_3^-!). Aus letztlich nicht ganz geklärten Gründen richtet sich das $\delta^{13}C$ marinen Planktons nach der Wassertemperatur. Für warme und gemäßigte Meere kann man mit etwa -24 bis -17‰ (meist -22 bis -18‰), für Polarregionen mit -31 bis -23‰ rechnen (SACKETT et al. 1965, DEGENS et al. 1968b, EADIE 1972, SACKETT et al. 1974a, GORMLY & SACKETT 1977, GALIMOV 1980).

Während SACKETT et al. (1965) zunächst eine direkte Temperaturabhängigkeit der Dunkelreaktion annahmen, schlugen DEGENS et al. (1968a) und DEUSER et al. (1968) einen CO_2-Pool-Effekt vor, demzufolge bei hoher Temperatur und raschem Individualwachstum durch intensiven assimilatorischen CO_2-Entzug das Isotopengleichgewicht CO_2/HCO_3^- im Meerwasser zusammenbricht, weil CO_2 zu rasch aus dem isotopisch schwereren HCO_3^--Reservoir ergänzt wird (Anwesenheit von Carboanhydrase sollte die Gleichgewichtseinstellung stark beschleunigen). Dagegen vermuteten SACKETT et al. (1974a) einen artspezifischen Effekt. WONG & SACKETT (1978) machen aufgrund von Laborexperimenten mit marinem Phytoplankton neben dem CO_2-Pool-Effekt eine von Art zu Art wechselnde Beteiligung von PEP an der Photosynthese verantwortlich.

Die ^{13}C-Zunahme im Plankton um 1,5‰ während einer Diatomeenblüte im Schwarzen Meer führte DEUSER (1970b) ebenfalls auf den CO_2-Pool-Effekt zurück. Zooplankton stimmt im $\delta^{13}C$ praktisch mit dem ihm als Nahrungsquelle

dienenden Phytoplankton überein (SACKETT et al. 1965, DEGENS et al. 1968b, DEUSER 1970b). Von den einzelnen chemischen Fraktionen marinen Phytoplanktons sind Pektine, Proteine und Hemizellulose ^{13}C-reicher, Zellulose, "Lignin" und vor allem Lipide ^{13}C-ärmer als das Gesamt-OM (DEGENS et al. 1968b).

Marine benthonische Algen wie z.B. *Halimeda* liegen im $\delta^{13}C$ zwischen -26 u. -9‰, in den allermeisten Fällen jedoch zwischen -20 u. -10‰ (CRAIG 1953, PARKER 1964, SMITH & EPSTEIN 1971, BLACK & BENDER 1976, HAINES 1976). Auch Blaugrünalgen-Matten zeichnen sich durch relativ hohen ^{13}C-Gehalt aus (BEHRENS & FRISHMAN 1971, BARGHOORN et al. 1977). In Experimenten mit Blaugrün- und Grünalgen fanden CALDER & PARKER (1973), SECKBACH & KAPLAN (1973) und PARDUE et al. (1976) $\Delta^{13}C$-Beträge von -24 bis 0‰.

Das $\delta^{13}C$ des OM rezenter mariner Sedimente spiegelt dessen Herkunft wieder. In warmen und gemäßigten Breiten macht sich die Einschwemmung von leichtem terrigenem Material in einer seewärts gerichteten $\delta^{13}C$-Zunahme von -28 bis -24‰ (terrestrisches OM) im Bereich von Flüssen, Deltas, Ästuaren und des inneren Schelfs auf -22 bis -18‰ (marines OM) am äußeren Schelf und in der Tiefsee bemerkbar (ECKELMANN et al. 1962, SACKETT & THOMPSON 1963, SACKETT 1964, DEGENS 1969, HUNT 1970, SHULTZ & CALDER 1976, GEARING et al. 1977). Dieser Trend deckt sich völlig mit der abnehmenden Konzentration bestimmter Lignin-Oxidationsprodukte, die als Indikator für terrestrisches OM gelten können (HEDGES & PARKER 1976).

Eine Abnahme des $\delta^{13}C$ in Sedimentkernen aus dem Golf von Mexiko von -21 bis -19‰ im Holozän auf Werte um -25‰ während pleistozäner Kaltzeiten wurde von ROGERS & KOONS (1969) als temperaturbedingte ^{13}C-Verarmung des Planktons gedeutet. Dagegen nehmen SACKETT & RANKIN (1970), PARKER et al. (1972) und NEWMAN et al. (1973) Zufuhr von terrigenem OM bis in die Tiefsee zu Zeiten glazialeustatischer Meeresspiegel-Tiefstände an.

Als Quelle für isotopisch ungewöhnlich schweres OM küstennaher mariner Sedimente kommen neben benthonischen Algen vor allem Seegräser wie *Thalassia*, *Zostera* oder *Halophila* mit $\delta^{13}C$-Werten zwischen -13 u. -3‰ in Frage (PARKER 1964, PARKER & CALDER 1970, SCALAN & MORGAN 1970, SMITH et al. 1976, FRY et al. 1977). Schließlich kann sich u.U. auch resedimentiertes Kerogen in rezenten Ablagerungen durch sein $\delta^{13}C$ zu erkennen geben (SACKETT et al. 1974b).Zwischen den verschiedenen Fraktionen des OM junger Sedimente bestehen vergleichbare $\delta^{13}C$-Unterschiede wie bei Plankton (BROWN et al. 1972, GORMLY & SACKETT 1977).

Ähnlich wie marines Plankton tendiert das OM limnischer Sedimente in klimatisch kühlen Perioden zu kleineren $\delta^{13}C$-Werten. Neben der größeren Variabilität des AGK von Süßwässern scheinen organische Produktivität und Wasserhärte die wichtigsten Einflußfaktoren zu sein, denen sie ihre große Schwankungsbreite von -33 bis -7‰ (ausnahmsweise sogar -38‰) verdanken (STUIVER 1975). Eine Unterscheidung zwischen marinen und nichtmarinen Ablagerungen allein anhand des $\delta^{13}C$ ist daher nicht möglich.

Für organischen Kohlenstoff nichtbituminöser mariner Sedimente des Phanerozoikums (einschließlich rezenter Sedimente) hat man bisher $\delta^{13}C$-Werte zwischen -39 u. -10‰ gemessen (die niedrigsten Werte veröffentlichten MÖLLER et al. 1966 für den Hauptdolomit des Thüringer Beckens). Zahlreiche Analysen wurden im Rahmen des DSDP durchgeführt, von denen die große Mehrheit zwischen -30 u. -18‰ lag (Extremwerte: -35 u. -15‰). Während ROGERS et al. (1972) hauptsächlich die Wassertemperatur der photischen Zone als ausschlaggebend für das $\delta^{13}C$ pelagischer Sedimente ansehen, machen andere Bearbeiter vor allem die Zufuhr terrigenen Materials für niedrige $\delta^{13}C$-Werte verantwortlich (AIZENSHTAT et al. 1973, CALDER et al. 1974, ERDMANN et al. 1974,1975a,b, ERDMAN & SCHORNO 1978a,b,c). Als Mittelwert von 57 Proben jurassischer Sedimentgesteine fand DEGENS (1969) -25‰.

Das $\delta^{13}C$ vieler Gesteine mit marinem OM ist kleiner als man für planktonisches OM eigentlich erwarten würde. Dies hat zu der Vermutung geführt, daß bei der Diagenese ^{13}C eliminiert wird. In jungen Sedimenten wird ein möglicher Trend allerdings durch andere Einflüsse maskiert (SACKETT 1964, SCALAN & MORGAN 1970, BROWN et al. 1972, SACKETT et al. 1974b, GORMLY & SACKETT 1977). Entfernt werden könnte ^{13}C einmal durch selektiven Abbau ^{13}C-reicher Verbindungen wie Aminosäuren und Kohlenhydrate und Anreicherung leichter Substanzen wie Lipide (DEGENS et al. 1968b), zum anderen infolge kinetischer Isotopieeffekte bei Polymerisationsreaktionen (GALIMOV 1980). NISSENBAUM (1974) nimmt eine sukzessive ^{13}C-Verarmung im wesentlichen durch Abspaltung isotopisch schwerer Carboxylgruppen an. Danach soll sich der ^{13}C-Gehalt, ausgehend von marinem Plankton (-19‰), über im Meerwasser gelöstes OM (-21‰) und Humussubstanzen (-23 bis -21‰) in Richtung Kerogen (-27 bis -24‰) stark verringern (Decarboxylierungsreaktionen gehen im übrigen mit einem entgegengesetzten kinetischen Isotopieeffekt einher: Vgl. z.B. VINOGRADOV & GALIMOV 1970, GALIMOV 1980).

Die Beziehungen zwischen gelöstem und suspendiertem OM einerseits und Plankton sowie sedimentorganischem Material andererseits sind im einzelnen freilich komplex (WILLIAMS 1968, PARKER & CALDER 1970, WILLIAMS & GORDON 1970, EADIE & JEFFREY 1973, GORMLY & SACKETT 1977, EADIE et al. 1978). Das $\delta^{13}C$ von terrestrischem und marinem Humus läßt Rückschlüsse auf den Ursprung des OM zu (NISSENBAUM & KAPLAN 1972, NISSENBAUM 1974, NISSENBAUM & SCHALLINGER 1974, STUERMER & SIMONEIT 1978, STUERMER et al. 1978).

Da während der Inkohlung durch bevorzugte Spaltung von ^{12}C-^{12}C-Bindungen isotopisch leichte gasförmige Produkte entstehen, sollte sich der ^{13}C-Gehalt der Kerogene wieder etwas erhöhen (durch Pyrolyse von Posidonienschiefer bei 500°C haben SACKETT et al. 1970 um bis zu 20‰ leichteres CH_4 gewonnen). Bis in die Zone der Metagenese (Anthrazitstadium) hinein kann man mit einer Zunahme in der Größenordnung von 2‰ rechnen, wenn man experimentelle Ergebnisse (BAJOR et al. 1969, ISHIWATARI et al. 1977) und Daten über kontaktmetamorphe Schwarzschiefer (SIMONEIT et al. 1978) zugrunde legt. Auch bei der Regionalmetamorphose scheint es zur ^{13}C-Anreicherung zu kommen (HOEFS & FREY 1976).

Keine eindeutige Beziehung zwischen $\delta^{13}C$ und Inkohlungsgrad existiert bei Braun- und Steinkohlen. Vielmehr überwiegen fazielle Einflüsse. Zudem sind Kohlen isotopisch heterogen. Mit -29 bis -22‰ fallen die meisten Kohlen in das für C_3-Pflanzen typische Feld (WICKMAN 1953, COMPSTON 1960, DEGENS 1969, COLOMBO et al. 1970, FISCHER et al. 1970, GARCIA-LOYGORRI et al. 1974).

OM, das mit Uranerzen assoziiert ist, kann durch intensive α-Strahlung isotopisch sehr viel schwerer werden (LEVENTHAL & THRELKELD 1978). Schließlich führt auch subaerische Verwitterung zu einer geringen Erhöhung des ^{13}C-Gehalts (LEYTHAEUSER 1973, CLAYTON & SWETLAND 1978).

Die ersten Isotopenanalysen an Ölschiefern durch MURPHEY (1941) erreichten noch nicht die Verläßlichkeit späterer Messungen. Folgende Daten wurden seither publiziert (einschl. rezenter anaerober Sedimente):

Diverse Ölschiefer	ca. -31 bis -26‰	(CRAIG 1953)
Schwarzschiefer u. bituminöse Kalke d. skandinavischen Paläozoikum	ca. -30 bis -21‰ (Mittelwert: ca. -27‰)	(LANDERGREN 1954)
Alaunschiefer Schwedens u. Norwegens	-27,6 bzw. -31,9‰	(WICKMAN 1956)
Estländischer Kukkersit (Ordovizium)	um -30,4‰	(KREJCI-GRAF & WICKMAN 1960)
Irati-Ölschiefer (Perm d. südl.Brasilien)	-23 bis -19‰	(pers. Mitt. M.Schoell)
Norddeutscher Lias alpha-Ölschiefer	-28,0 bis -22,5‰ (Mittelwert: -25,0‰)	(KREJCI-GRAF & WICKMAN 1960)
Green River-Ölschiefer (Eozän)	-32 bis -23‰	(ROBINSON 1969, pers. Mitt. M.Schoell)
Messel-Ölschiefer (Eozän)	um -28‰	(REDDING 1977)
Tertiäre Ölschiefer im Ries-Krater	-19,7 bis -15,7‰	(HOLLERBACH et al. 1977)
Schwarzes Meer, letzte 7100 J.	-27 bis -23‰	(DEUSER 1972)
Schwarzes Meer, rezent	um -23‰	(DEUSER 1970a)
Cariaco-Graben vor Venezuela	um -20‰	(GORMLY & SACKETT 1977)
Saanich Inlet, Fjord a.d. Küste v. British-Columbia, letzte 8000 J.	-22 bis -20‰	(BROWN et al. 1972)

Alle Werte bewegen sich zwischen -32 u. -19‰. Auffallend ist der niedrige ^{13}C-Gehalt einiger mariner Ölschiefer wie Kukkersit und Lias alpha-Ölschiefer. Das $\delta^{13}C$ der rezenten anaeroben Sedimente entspricht dem des zugeführten OM. Außergewöhnlich geringe Werte von -57 bis -30‰ erhielten HAHN-WEINHEIMER et al. (1978) für miozäne bis pleistozäne Sapropele des Mittelmeers, ohne hierfür eine Erklärung geben zu können. Noch extremere Werte von -89 bis -83‰ fanden KAPLAN & NISSENBAUM (1966) für organische Matten innerhalb pleistozäner Sanddünen nahe der israelischen Mittelmeerküste. In diesem Fall könnte CO_2 aus der Oxidation bakteriell gebildeten Methans Algen als Kohlenstoffquelle gedient haben.

Methan besitzt $\delta^{13}C$-Werte zwischen ungefähr -90 u. -30‰, wobei sich bakteriogenes CH_4 aus Fermentationsprozessen oder CO_2-Reduktion normalerweise durch besonders geringen ^{13}C-Gehalt auszeichnet. Die Zusammensetzung thermogenen Methans hängt ab von der Art der Muttersubstanz, der Bildungstemperatur und von möglichen Fraktionierungseffekten bei der Migration (GALIMOV 1967, SACKETT 1968, STAHL 1977b u.v.a.). Gas-Analysen an DSDP-Bohrkernen erbrachten für CH_4 Werte von -89 bis -47‰ (CLAYPOOL et al. 1973). Zum $\delta^{13}C$ von Erdölen siehe Kap.6.3.3.

RESULTATE

Das $\delta^{13}C$ von org.C-gesamt bzw. Kerogen ist Abb.7-11, Kap.4 zu entnehmen. Tab.8 gibt einen Überblick über ausgewählte Proben weiterer Profile. In Abb.22 sind die $\delta^{13}C$-Kurven vollständig geprobter Profile einander gegenübergestellt.

Die $\delta^{13}C$-Kurven der württembergischen Profile zeigen im Posidonienschiefer den bereits eingangs geschilderten Verlauf (Kap.4) mit einem Minimum um -32‰ im Unteren Schiefer (Fazies A), einem Maximum nahe -27‰ im Bereich des Oberen Steins (Fazies B) und fast ausschließlich Werten zwischen -30,0 u. -28,5‰ im Oberepsilon (Fazies C). Den geringsten ^{13}C-Gehalt überhaupt hatte eine auch im Karbonat besonders leichte Probe aus dem Unteren Schiefer der Bohrung 1006 mit -33,3‰ (karb.C: -5,7‰), den höchsten Gehalt mit -26,2‰ eine bituminöse Kalkbank des Profils Steingraben.

Die drei Faziesbereiche wurden ungefähr wie folgt abgegrenzt (in Klammern Mittelwert aller Proben der Bohrungen 1001, 1002, 1005):

Fazies A	< -30,0‰	(-31,5 ± 0,6‰)
Fazies B	> -28,5‰	(-27,8 ± 0,5‰)
Fazies C	-30,0 bis -28,5‰	(-29,0 ± 0,3‰)

Zum Vergleich: Trimeusel, Fazies A: -31,2 ± 0,5‰, Fazies C: -29,0 ± 0,3‰ .

Wegen der nahezu perfekten Parallelität des $\delta^{13}C$ von KF und OM der bituminösen Schiefer (Abb.20) erhält man einen fast konstanten Fraktionierungsfaktor α von im Mittel 1,0306 zwischen KF und Kerogen bzw. org.C und entsprechend einen $\Delta^{13}C$-Wert von 29,6‰ (1001: 29,7‰, 1002: 29,2‰, 1005: 29,9‰;

$\delta^{13}C$ organischen Kohlenstoffs bituminöser Gesteine des Unter-Toarcium im Vergleich verschiedener Profile

Schematische Anordnung der Werte auf Grund bio- u. lithostratigraphischer Überlegungen - ohne Maßstab

Württemberg	Mössingen	Gammelshausen (1006)	Aufkirchen	Krickelsdorf	Grube Georg Friedrich[x]	Gipf	Jouy aux Arches[x]
		-28,1					-26,3
Oberer Stein			-26,5				-26,8
	-27,6 -27,9 -27,7						
Steinplatte			-28,2				
Unterer Stein			-30,9			-32,0	
		-33,3					
Unterer Schiefer		-32,6 -32,2		-32,2 -32,3	-31,6 -31,7	-32,3	
Bereich Fleins, Hainzen, Koblenzer				-29,1	-29,7	-27,5	-28,4 -28,9[+]

x vermutete stratigraphische Einordnung

\+ bituminöse Einschaltung

Tab.8

z. Vgl.: Trimeusel: 29,2‰). Abweichungen von diesem Wert um maximal etwa 1‰ nach oben und unten sind "statistischer" Natur und könnten durch Zementation der Schiefer oder geringe Anteile allochthonen Materials hervorgerufen sein (Abb.21).

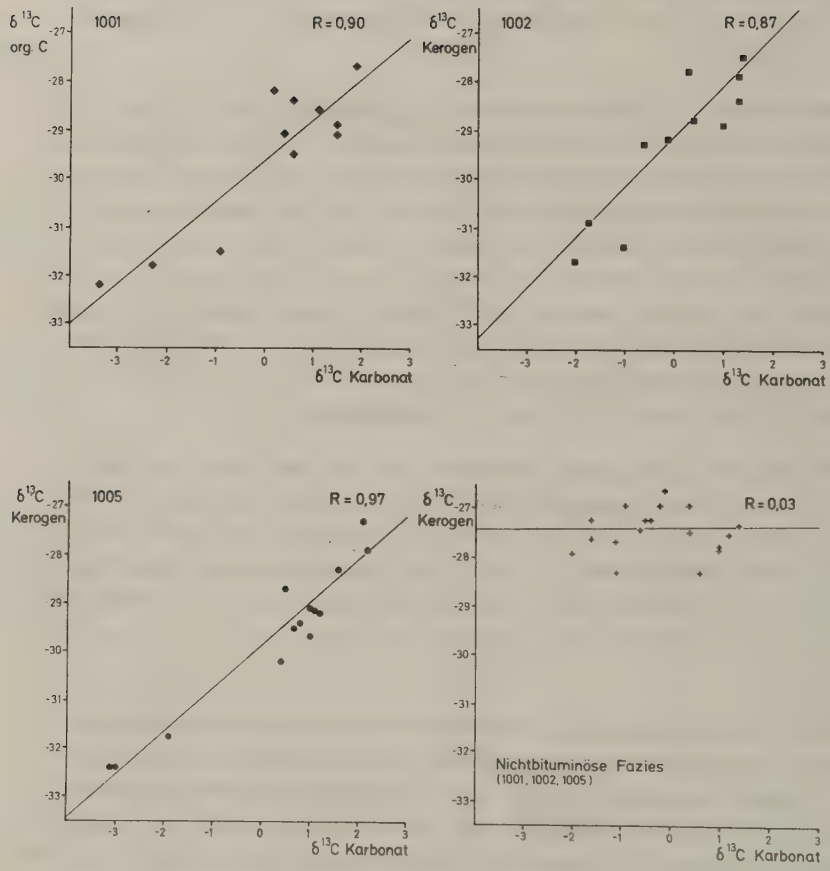
Bemerkenswert ist die überregionale Gleichförmigkeit des $\delta^{13}C$. Die Extremwerte aller 14 Profile liegen jeweils um nicht viel mehr als 2‰ auseinander (Tab.9). Bestimmte Horizonte wie Unterer u. Oberer Stein und Steinplatte differieren von Ort zu Ort um nur etwa 0,5-1,0‰. Wenn auch außerhalb Süddeutschlands offenbar nicht überall zwischen Fazies B und C unterschieden werden kann (vgl. Whitby, Abb.11, Kap.4), so tritt doch Fazies A in allen Profilen sehr deutlich hervor (Abb.22). Im geringmächtigen Altdorfer Lias (Steingraben) ist Fazies A auf weniger als 10 cm reduziert, in Yorkshire beträgt ihre Mächtigkeit dagegen ca. 6 m. Selbst in Südfrankreich ist dieser Profilabschnitt mit vergleichbaren Werten vertreten.

In Württemberg setzt Faziesbereich A dicht über dem Fleins ein (Abb.30, Kap.7) und endet wenig unterhalb der Steinplatte. Soweit die Profile litho- und biostratigraphisch mit denen von Whitby und Mende korrelierbar sind, können Unter- und Obergrenze als zeitgleich angesehen werden. Danach beginnt Fazies A in der obersten *semicelatum*-Subzone (obere *tenuicostatum*-Zone) und reicht bis in die untere *elegans*-Subzone (mittlere *falcifer*-Zone) (Abb.11, Kap.4).

Ob allerdings Synchronität im Sinne der Feinschichtungs-Stratigraphie vorliegt, ist derzeit nicht entscheidbar. Umgekehrt lassen sich mit Hilfe des $\delta^{13}C$ weit auseinanderliegende Profile "chemostratigraphisch" parallelisieren (Entfernung 1001-Whitby ca. 950 km, 1001-Mende ca. 550 km). Fazies B umfaßt in Württemberg die restliche *elegans*-Subzone, Fazies C *falcifer*-Subzone und *bifrons*-Zone. Eine von FLEKKEN (1978) in Luxemburg beobachtete ^{13}C-Abnahme im untersten Toarcium dürfte nichts mit dem Einsetzen von Fazies A zu tun haben.

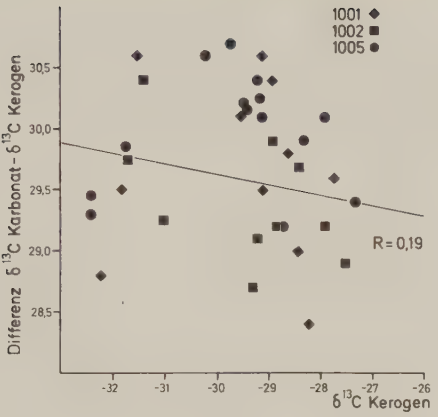
Anders als das Karbonat unterscheidet sich das OM bituminöser Kalke so gut wie nicht von dem angrenzender Schiefer; dasselbe gilt für Bioturbationshorizonte der Fazies B (Abb.7-11, Kap.4; vgl. die auf Daten von Kalken beruhende $\delta^{13}C$-Kurve von Mende). Das OM der Kalke ist folglich mit dem der Schiefer genetisch eng verwandt und von den Vorgängen bei der Karbonatdiagenese isotopisch so gut wie unberührt geblieben. Diese Feststellung steht m.E. im Widerspruch zu den Ergebnissen von COLEMAN & RAISWELL (1978), die

Abb.20



$\delta^{13}C$ der Karbonatfraktion vs. $\delta^{13}C$ des Kerogens (bzw. org.C) bituminöser Schiefer des Lias epsilon sowie nichtbituminöser Gesteine des oberen Lias und unteren Dogger alpha (ohne Kalkbänke). Bohrungen 1001, 1002 u. 1005.

Abb.21



Kohlenstoff-Isotopenfraktionierung zwischen Karbonatfraktion und Kerogen (1001: org.C) in Abhängigkeit vom $\delta^{13}C$ des letzteren – nur bituminöse Schiefer des Toarcium der Bohrungen 1001, 1002, 1005.

Tab.9

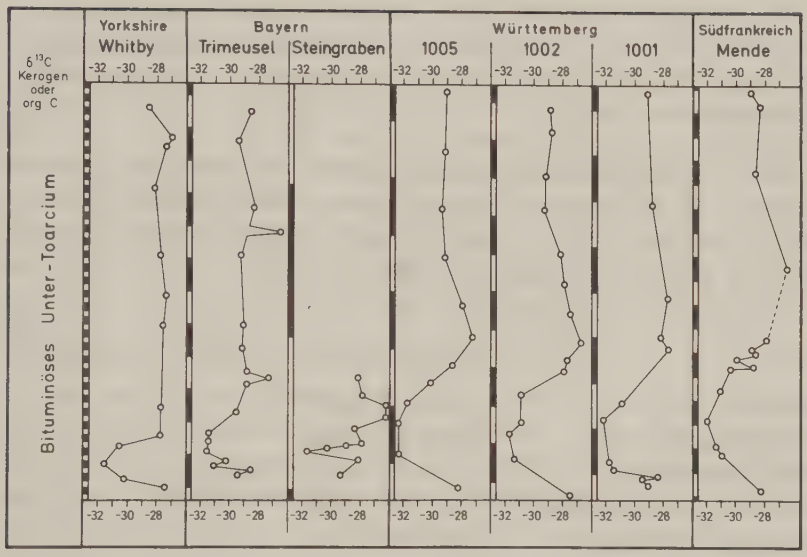
Extremwerte der Kohlenstoff-Isotopenzusammensetzung im bituminösen Unter-Toarcium

	$\delta^{13}C$ Kerogen bzw. org.C		$\delta^{13}C$ Karbonat-fraktion+	
Profil	minimal	maximal	minimal	maximal
1001 Dotternhausen	-32,2	-27,7	-3,7	+1,9
1002 Zimmern	-31,7	-26,8x	-2,0	+1,4
1003 Mössingen	---	---	-2,8	+2,0
Steinbruch Mössingen	---	-27,6	-2,1	+1,2
1005 Nürtingen	-32,4	-27,3	-3,1	+2,2
1006 Gammelshausen	-33,3	-28,1	-7,0	+2,0
Aufkirchen	-30,9x	-26,5x	---	---
Steingraben	-31,7	-26,2x	-6,6	+1,8x
Krickelsdorf	-32,3	---	---	---
Trimeusel	-31,6	-26,6x	-4,3	+1,3
Grube Georg Friedrich	-31,7x	---	-3,6	---
Whitby	-31,6	-27,0	-6,3	---
Gipf	-32,3	-27,5	---	---
Jouy aux Arches	---	-26,3	---	---
Mende	-32,0x	-26,5x	---	+1,6

\+ nur bituminöse Schiefer

x bituminöse Kalke

Abb.22



Isotopenzusammensetzung organischen Kohlenstoffs (Kerogen oder org.C) in Profilen durch das bituminöse Unter-Toarcium Englands, Deutschlands und Frankreichs. Zugehöriger 1 m-Maßstab jeweils links der Kurve. Vollständige Profile siehe Abb. 7-11.
Whitby einschl. der "nichtbituminösen" Tone des höheren Unter-Toarcium.

in schichtparallelen Schnitten durch zwei Kalkkonkretionen aus dem Jet Rock von Whitby Werte zwischen -37 u. -26‰ fanden und diese extremen Schwankungen mit Fermentationsprozessen in Zusammenhang brachten (allerdings liegen die meisten ihrer Proben im $\delta^{13}C$ wesentlich näher beieinander; vgl. auch Kap.5.2).

Das OM der nichtbituminösen Gesteine variiert zwischen -28,6 u. -25,4‰ (Mittelwert -27,3‰; ohne St. Nicolas) und überschneidet sich im $\delta^{13}C$ fast genau mit jenem der Fazies B (-28,5 bis -26,2‰). Im einzelnen wurden folgende Werte gemessen (Bohrungen 1001, 1002, 1005):

$\delta^{13}C$ (‰)	Variationsbreite	Mittelwert	Probenanzahl
Opalinuston	-28,4 bis -26,9	-27,6	6
Lias zeta-Mergel	-28,2 bis -27,2	-27,6	6
Nichtbituminöse Kalke	-27,4 bis -26,1	-27,8	4
Aschgraue u. Blaugraue Mergel	-27,5 bis -26,1	-27,0	7
Amaltheenton (Franken)	-26,5 bis -25,4	-26,0	2
Nichtbituminöse Tone von Whitby (*bifrons*-Zone)	-28,6 bis -27,0	-27,8	5
Tonmergel von St. Nicolas	-25,3 bis -24,2	-24,7	6

Das $\delta^{13}C$ des OM korreliert nicht mit dem der KF (Abb.20). Die durchschnittliche Fraktionierung zwischen KF und Kerogen, bei grauen Mergeln und Opalinuston 27,5 bzw. 26,4‰, ist kleiner als für Schiefer. Bituminöse Einschaltungen (hauptsächlich Tafelfleins) bewegen sich im $\delta^{13}C$ zwischen -29,7 u. -28,4‰, also im Bereich von Fazies C (Mittelwert: -29,0‰, $\Delta^{13}C$ KF/Kerogen: 29,9‰, 4 Proben).* Beim Übergang von grauen Mergeln in bituminöse Schiefer nimmt das $\delta^{13}C$ um 1-3‰, im Mittel um 1,9‰ ab (vgl. auch Abb.30, Kap.7). Verwitterung scheint sich auf das $\delta^{13}C$ des Kerogens nicht nennenswert auszuwirken (vgl. Steingraben und Trimeusel).

Da im Posidonienschiefer Bitumen und Kerogen isotopisch kaum differieren, dürfen Kerogen und org.C im $\delta^{13}C$ einander gleichgesetzt werden (Kap. 6.3.3). Das $\delta^{13}C$ des Kerogens richtet sich nach dem des amorphen Kerogens; der Anteil figurierter Partikel ist viel zu gering, als daß er das $\delta^{13}C$ des Gesamtkerogens merklich beeinflussen könnte. Mehrere von W. WILLE zur Verfügung gestellte Proben, in denen das figurierte OM durch Mazeration stark

* Bereich Fleins/Hainzen/Koblenzer, Mittelwert-28,8‰ (12 Proben).

angereichert worden war, wichen zudem um jeweils weniger als 1‰ vom $\delta^{13}C$ des Gesamtkerogens ab.

Wie aus den organisch-chemischen und petrographischen Untersuchungen hervorgeht, handelt es sich bei dem OM der bituminösen Schiefer in der Hauptsache um marines Material. Nichtsdestotrotz ist es durchweg, also auch in Fazies B, isotopisch sehr viel leichter, als für marines Plankton tropischer oder gemäßigter Zonen zu erwarten wäre. Sein $\delta^{13}C$ liegt niedriger als der Durchschnitt für marine Sedimentgesteine des Jura. Die Werte der Fazies A gehören zu den geringsten, die bisher für Ölschiefer bekannt wurden. Sie sind deutlich kleiner als im Lias alpha-Ölschiefer.

Obwohl das $\delta^{13}C$ der Schiefer und bituminösen Kalke demjenigen von Landpflanzen gleicht, kommen diese als OM-Lieferanten nicht in Frage. Da benthonische Algen eher noch mehr ^{13}C als Plankton enthalten, dürften sie ebenfalls keine Rolle gespielt haben. Dies gilt erst recht für Seegräser. Somit bleiben als wahrscheinlichste Quelle für das OM autotrophe planktonische Mikroorganismen übrig (vgl. Kap.9).

Dennoch ist nicht anzunehmen, daß es sich um Kaltwasser-Plankton gehandelt hat, welches rezent vergleichbare $\delta^{13}C$-Werte aufweist. Weder die im Jura äquatornahe Lage Mitteleuropas und das höchstwahrscheinlich ausgeglichenere Klima noch Fauna und Flora oder Sauerstoffisotope sprechen für Wassertemperaturen von lediglich 5°C oder gar darunter.

Nicht auszuschließen ist dagegen, daß sich das $\delta^{13}C$ erst während der Diagenese drastisch verringert hat, z.B. durch Anreicherung isotopisch leichter Lipide. Je nachdem, welche Annahmen man hinsichtlich des ^{13}C-Gehalts des marinen HCO_3^- und des Planktons trifft, hätte man aufgrund der KF/OM-Fraktionierung von 29,6‰ von einer diagenesebedingten ^{13}C-Abnahme von vielleicht 4-9‰ auszugehen. Ob das $\delta^{13}C$ tatsächlich so stark abgenommen hat, erscheint fraglich, wenn auch nicht unmöglich. In jedem Fall müßte der ^{13}C-Gehalt in allen drei Faziesbereichen annähernd gleich weit zurückgegangen sein, da sonst die Parallelität von KF und OM verwischt worden wäre.

Durch Inkohlung sollte sich das $\delta^{13}C$ im Prinzip erhöhen, jedoch kann sich dieser Effekt nur ganz geringfügig ausgewirkt haben (angesichts des minimalen Unterschieds im Inkohlungsgrad ist erwartungsgemäß im Vergleich der Bohrungen 1002 u. 1005 kein signifikanter $\delta^{13}C$-Trend festzustellen, was insbesondere im Hinblick auf den ähnlichen ^{13}C-Gehalt von Bitumen und Kerogen nicht verwundert).

Die $\delta^{13}C$-Variationen selbst können wiederum weder durch Diagenese (vgl. Kap. 5.2), noch durch wechselnde Anteile terrigenen Materials oder benthonischer Organismen bedingt sein (vor allem wegen der Parallelität von org.C und karb.C). Drastische Änderungen der Wassertemperatur scheiden als Ursache ebenfalls aus.

Nimmt man an, das $\delta^{13}C$ des OM habe sich nicht während der Diagenese stark verringert, so kann man wegen des $\Delta^{13}C$(KF/OM) der Schiefer von 29,6‰ davon ausgehen, daß die OM-liefernden Organismen wohl ausschließlich RuDP zur Assimilation verwendet haben. Obwohl für rezentes Warmwasser-Plankton ähnlich niedrige $\delta^{13}C$-Werte wie für das OM der Ölschiefer bisher nicht gefunden wurden, haben WONG & SACKETT (1978) bei Experimenten mit Coccolithophoriden $\Delta^{13}C$-Werte bis zu -35,5‰ gegen HCO_3^- erhalten (wesentlich geringere Beträge ergaben sich vor allem mit Diatomeen).

Wenn auch das OM des Posidonienschiefers möglicherweise nicht zum größten Teil auf Coccolithophoriden zurückgeht (vgl. Kap.9), so zeigen die Versuche doch, daß das Plankton isotopisch sehr viel leichter als gegenwärtig gewesen sein kann. Auf alle Fälle sind niedrige $\delta^{13}C$-Werte in Sedimentgesteinen offenkundig weder für Kaltwasser-Plankton noch für terrestrisches OM indikativ.

Die KF/OM-Fraktionierung der nichtbituminösen Gesteine liegt etwas niedriger als bei Schiefern, weil einmal ihr Karbonat z.T. isotopisch ein wenig leichter ist (infolge Dolomitisierung grauer Mergel bzw. höhere Anteile von Zement oder allochthonem Material in Tonen). Zum anderen besitzt das OM immer einen größeren ^{13}C-Gehalt als das angrenzender Schiefer. Letzteres könnte entweder durch merkliche Anteile von allochthonem (terrigenem?) OM oder durch diagenetische ^{13}C-Anreicherung im oxidischen Milieu verursacht sein (hinsichtlich einer nicht völlig auszuschließenden ^{13}C-Zunahme bei der Probenaufbereitung siehe Kap.2).

Das ähnliche $\delta^{13}C$ des OM der verschiedenen nichtbituminösen Gesteine mag als Anzeichen für dessen gleichfalls vorwiegend marine Herkunft gewertet werden. Dafür spricht, daß auch in den grauen Mergeln wenigstens teilweise amorphes Kerogen vorherrscht (A. TOUET, unveröffentlichter Bericht). Eine diagenetische ^{13}C-Anreicherung bei nichtbituminösen Tonsteinen könnte in Whitby die sonst überall festzustellende ^{13}C-Abnahme zu Beginn von Fazies C (*bifrons*-Zone) kompensiert haben. Die überhaupt nur 0,1% org.C führenden Tonmergel von St. Nicolas sind möglicherweise stark mit rezentem OM kontaminiert.

FAZIT

Parallel zum Karbonat variiert das Kerogen der bituminösen Gesteine im $\delta^{13}C$ zwischen -33,3 u. -26,2‰ (α: 1,0306, $\Delta^{13}C$: 29,6‰ bei Ölschiefern). Insbesondere die niedrigen Werte von Fazies A (untere *falcifer*-Zone) finden sich sowohl in Yorkshire als auch in Südfrankreich wieder. Der ^{13}C-Gehalt des amorphen Kerogens bestimmt das $\delta^{13}C$ von Gesamtkerogen bzw. org.C. Bituminöse Kalke unterscheiden sich nicht merklich von benachbarten Schiefern. Obwohl das OM durchweg isotopisch wesentlich leichter als rezentes marines Plankton tropischer oder gemäßigter Zonen ist, sind die niedrigen $\delta^{13}C$-Werte der Ölschiefer weder durch hohe terrigene Anteile noch durch sehr geringe Wassertemperatur erklärbar. Entweder hat der ^{13}C-Gehalt während der Diagenese stark abgenommen oder das Plankton war viel leichter als vergleichbares rezentes Plankton. Mit -28,6 bis -25,4‰ ist das OM der nichtbituminösen Gesteine zwar etwas ^{13}C-reicher als das angrenzender Schiefer, könnte jedoch gleichfalls mariner Herkunft sein.

6.2.5 WASSERSTOFFISOTOPE

EINLEITUNG

Über die Isotopenzusammensetzung des Wasserstoffs in organischen Substanzen ist weniger bekannt als über die des Kohlenstoffs. Fraktionierungseffekte bei der Biosynthese bevorzugen zwar gewöhnlich ebenfalls das leichtere Isotop, doch sind, gemessen am relativen Massenunterschied der Isotope, die Fraktionierungsbeträge nicht so groß und die Effekte unspezifischer. Weitere Isotopenfraktionierungen können sich bei der Diagenese, Inkohlung und Migration sedimentorganischen Materials abspielen.

Erste δD-Analysen an OM gehen auf BOKHOVEN & THEEUWEN (1956) zurück. SCHIEGL & VOGEL (1970) fanden Landpflanzen und marine Organismen durchschnittlich 30 respektive 76‰ leichter als das Niederschlagswasser bzw. Meerwasser des jeweiligen Biotops (im Gegensatz zu Meerwasser mit einem δD um 0‰ enthalten Niederschlagswässer gewöhnlich bis zu etwa 200‰ weniger Deuterium; DANSGAARD 1964). Entsprechend ergab sich nach SMITH & EPSTEIN (1970) für Lagunen- und Salzmarsch-Biotope als mittlere Differenz 55‰, wobei die Lipidfraktion im Durchschnitt 92‰ leichter war als der jeweilige

Organismus im ganzen (ESTEP & HOERING 1978 zufolge zeichnen sich Isoprenoide durch wesentlich geringeres δD gegenüber unverzweigten Kohlenwasserstoffen, Alkoholen und Fettsäuren aus).

Das δD nichtaustauschbaren Wasserstoffs pflanzlicher Zellulose (-181 bis -1‰) verläuft nach Untersuchungen von EPSTEIN et al. (1976) eindeutig parallel zu dem des zugehörigen Wassers (mittlere Differenz: 22‰). Da sich durch Verdunstung von den Blattoberflächen Deuterium im Zellsaft um bis zu etwa 90‰ anreichert, verwenden Landpflanzen zur Photosynthese in Wirklichkeit allerdings Wasser, das im Vergleich zu Niederschlägen teilweise erheblich schwerer ist (WERSHAW et al. 1970). Hinsichtlich der Temperaturabhängigkeit des δD von Baumring-Zellulose kommen EPSTEIN & YAPP (1976) und WILSON & GRINSTED (1975,1977) zu widersprüchlichen Ergebnissen (vgl. auch SCHIEGL 1974 und LIBBY et al. 1976).

Ein Überblick über den Deuteriumgehalt in OM zeigt folgendes:

Höhere Landpflanzen	-112 bis -34‰	(SCHIEGL & VOGEL 1970)
Marine Organismen	-166 bis -13‰	(SCHIEGL & VOGEL 1970)
Marines Phytoplankton	-132‰	(ESTEP & HOERING 1978)
Marine Diatomeen und Blaugrünalgen, experimentell, ΔD gg. Wasser)	-148‰	(ESTEP & HOERING 1978)
Süßwasseralgen (Grün- u. Blaugrünalgen, experimentell, ΔD gg. Wasser)	-115‰	(ESTEP & HOERING 1978)
Plankton, Saanich Inlet	-108‰	(NISSENBAUM 1974)
Marine Huminsäuren	-110 bis -102‰	(NISSENBAUM 1974)
Terrestrische Huminsäuren	-97 bis -50‰	(NISSENBAUM 1974)
Verschiedene Huminsäuren u. Protokerogene	-151 bis -78‰	(STUERMER et al. 1978)
Kerogene, überwiegend terrigenes OM	-112 bis -59‰	(REDDING 1978 bzw. FLEKKEN 1978)
Kerogen kretaz. Schwarzschiefer	um -140‰	(SIMONEIT et al. 1978)
Diverse Torfe	-103 bis -63‰	(SCHIEGL 1972)
Diverse Kohlen	-147 bis -94‰	(SCHIEGL & VOGEL 1970)
Diverse Kohlen	-154 bis -65‰	(REDDING 1978)
Erdöle, marin	-166 bis -113‰	(YEH & EPSTEIN 1976)
Erdöle, nichtmarin	-203 bis -142‰	(YEH & EPSTEIN 1976)
Verschiedene Erdöle	-160 bis -90‰	(SCHOELL & REDDING 1978)
Extremwerte b. Erdölen	-252 und -80‰	(YEH & EPSTEIN 1976 bzw. SCHIEGL & VOGEL 1970)
Methan in Erdgasen (biogenes u. thermogenes CH_4)	-280 bis -150‰	(SCHOELL 1980)

Obwohl marines OM vielfach zu etwas niedrigerem δD als terrestrisches OM tendiert, ist zumindest global gesehen anhand des Deuteriumgehalts allein weder bei sedimentorganischen Substanzen noch bei Erdölen eine sichere Unterscheidung zwischen marinem, nichtmarinem und terrestrischem OM möglich. Auch lassen sich offenbar nicht wie beim Kohlenstoff verschiedene Kategorien von Organismen auseinanderhalten. Für das δD von Landpflanzen sind vor allem klimatische Faktoren ausschlaggebend, jedoch erweisen sich die Vorgänge im einzelnen als komplex (LERMAN 1974 gibt eine Übersicht über Möglichkeiten der Paläothermometrie). Das δD von Kohlen und Ölen ist nicht an ihr $\delta^{13}C$ gebunden (SCHOELL & REDDING 1978).

Ein Teil des Wasserstoffs in OM, vor allem derjenige von OH- und COOH-Gruppen, kann leicht ausgetauscht werden (EPSTEIN et al. 1976). Isotopenaustausch mit Ölfeld-Wässern spielt u.U. für den Deuteriumgehalt von Erdölen eine Rolle (ESTEP & HOERING 1978, KÖPP 1978, SCHOELL & REDDING 1978). Da ähnlich wie beim Kohlenstoff das δD von gesättigten Kohlenwasserstoffen über Aromaten zu Heteroverbindungen hin zunimmt, hängt die Isotopenzusammensetzung von Ölen auch von ihrem Chemismus ab (SCHOELL & REDDING 1978).

Im Lauf der Inkohlung scheint sich Deuterium in Kohlen etwas anzureichern. Allerdings bestehen innerhalb eines Flözes auf kurze Entfernung große Inhomogenitäten im δD (REDDING 1978). Für kontaktmetamorphe Schwarzschiefer kann der Inkohlungseffekt nach SIMONEIT et al. (1978) in der Größenordnung von 40‰ liegen. Hingegen verzeichnete SCHIEGL (1972) bei Torfen eine δD-Abnahme mit steigendem Kohlenstoffgehalt und nimmt als Ursache chemische Veränderungen an.

RESULTATE

16 Ölschiefer-Kerogene der Bohrungen 1002 u. 1005 wurden auf ihren Deuteriumgehalt hin untersucht (Abb.18, Kap.6.2.1). Zum δD von Bitumen und Gagat siehe Kap.6.3.2 bzw. 6.4.

Alle Kerogene liegen im δD zwischen -118 u. -103‰, im Mittel bei -111‰ (±4‰). In Anbetracht des nur geringfügig höheren Inkohlungsgrades in Bohrung 1005 stimmen 1002 und 1005 erwartungsgemäß praktisch überein (1002: -112‰, 1005: -110‰). Auch zwischen den drei Faziesbereichen waren keine signifikanten Unterschiede festzustellen (Fazies A: -110‰, Fazies B: -113‰, Fazies C: -111‰). Zum Vergleich: REDDING (1977) erhielt für eine Posidonienschiefer-Probe aus Schandelah -113‰.

Die gefundenen Werte passen im großen und ganzen zu den wenigen bisher veröffentlichten Daten über marines Plankton und OM pelagischer Sedimente. Das im wesentlichen gleichbleibende δD spricht für die einheitliche Herkunft des OM der verschiedenen Profilteile. Die geringen Variationen des δD gehen zwar über das durch Meßungenauigkeiten erklärbare Maß etwas hinaus, könnten aber durch systematische Fehler bei der Probenaufbereitung verursacht sein (vgl. Kap.2). Vielleicht hat auch partiell Isotopenaustausch mit Poren- bzw. Formationswässern stattgefunden. Sichere Anhaltspunkte für die Mitwirkung diagenetischer Prozesse ergaben sich jedoch nicht.

Im atmosphärischen Wasserkreislauf werden Wasserstoff- und Sauerstoffisotope in ähnlicher Weise fraktioniert. Nach CRAIG (1961b) und DANSGAARD (1964) kann man im allgemeinen von der empirischen Beziehung $\delta D = 8 \cdot \delta^{18}O + c$ ausgehen (in ihr kommt der, bezogen auf das leichtere Isotop, bei Wasserstoff achtmal größere relative Massenunterschied der Isotope zum Ausdruck). Da δD und $\delta^{18}O$ des Meerwassers mit dem Salzgehalt gekoppelt sind, sollten sich Salinitätsschwankungen im δD des Planktons niederschlagen.

Allerdings ist zu bedenken, daß die Relation zwischen einer möglichen Salinitätsänderung und der analytischen Reproduzierbarkeit der δ-Werte für Karbonat-Sauerstoff rund viermal so günstig ist wie für organischen Wasserstoff, da das $\delta^{18}O$ etwa 30mal genauer als das δD gemessen werden kann. Dennoch weisen auch die δD-Werte der Ölschiefer-Kerogene, im Einklang mit den Ergebnissen der $\delta^{18}O$-Analysen, auf zumindest langfristig gesehen konstante Salinität des Meerwassers hin.

FAZIT

Das δD von Ölschiefer-Kerogenen der Bohrungen 1002 u. 1005 schwankt um -111‰ und hängt nicht vom $\delta^{13}C$ ab. Ähnliche δD-Werte treten auch bei rezentem marinem OM auf. Zu systematischen Änderungen in der Salinität des Meerwassers ist es im Verlauf der Ölschiefersedimentation offenbar nicht gekommen.

6.3 BITUMEN

6.3.1 EXTRAKTGEHALT

Der relative Bitumengehalt von Sedimenten hängt außer vom Extraktionsverfahren auch von der Art des OM und dessen Inkohlungsgrad ab. Extrakt- bzw. Kohlenwasserstoffausbeuten werden nachfolgend als Extr/org.C · 100% bzw. KW/org.C · 100% angegeben und beziehen sich auf nichtflüchtiges Bitumen (der gebräuchlichere Ausdruck mg Extr/g org.C ist wegen der willkürlich gewählten Gewichtseinheiten unbefriedigend).

Rezente Sedimente haben Extr/org.C-Verhältnisse meist um 5% und KW/org.C-Werte selten über 1%, Sedimentgesteine 5 bis über 20% Extr/org.C und 1-15% KW/org.C (SMITH 1954, HUNT 1961, PHILIPPI 1965, TISSOT & WELTE 1978). Der Bitumengehalt steigt mit zunehmendem Inkohlungsgrad durch Umwandlung von Kerogen in Bitumen zunächst an und erreicht in der Zone der Erdölbildung (ca. 0,5-1,3% Rm) die höchsten Werte (bis über 20% Extr/org.C bei Kerogentyp II), gleichzeitig nimmt der KW-Anteil erheblich zu. Oberhalb 1,3% Rm bildet sich vorzugsweise Kondensat, ab 2,0% Rm hauptsächlich Methan; Extr/org.C und KW/org.C gehen auf sehr kleine Werte zurück (PHILIPPI 1965, WASSOJEWITSCH et al. 1969, VANDENBROUCKE et al. 1976, TISSOT et al. 1978, TISSOT & WELTE 1978).

Das im vorliegenden Fall mit Benzol+Methanol-Gemisch extrahierte, nichtflüchtige Ölschiefer-Bitumen ist von rötlichbrauner Farbe, pastenartiger Konsistenz und im Gegensatz zu Schwelöl von angenehmem, vanillinähnlichem Geruch. Der absolute Bitumengehalt der Schiefer und bituminösen Kalke variiert zwischen 0,13 u. 1,86% (Abb.7,8,10, Kap.4), und zwar parallel zum org.C-Gehalt (Abb.23). Man erhält im Fall der Schiefer für Bohrung 1002 durchschnittlich 10,8% (bituminöse Kalke 9,5%) und für Bohrung 1005 12,7% Extr/org.C, entsprechend einem org.C-Extr/org.C-ges.-Verhältnis von 8,6% (1002) bzw. 10,1% (1005).

Obwohl der org.C-Gehalt innerhalb der Profile stark schwankt, bleibt das Extr/org.C-Verhältnis nahezu konstant. Hieraus läßt sich auf gleichartiges OM und weitgehende Autochthonie des Bitumens schließen. Der größere Bitumengehalt in Bohrung 1005 deutet auf einen etwas höheren Inkohlungsgrad

des OM hin (gerade im vorliegenden Inkohlungsstadium reagiert das Extr/org.C-Verhältnis sehr empfindlich auf steigende Temperatur). Während in Abb.23 ein Teil der Proben von 1005 noch auf Höhe der Korrelationsgeraden von 1002 (gestrichelte Linie) verharrt, hat sich der Rest bereits in Richtung größeren Extraktgehalts verschoben (durch die beginnende Migration des Bitumens aus org.C-reichen in org.C-ärmere Partien sollte sich das Extr/org.C-Verhältnis letzterer ebenfalls etwas erhöhen).

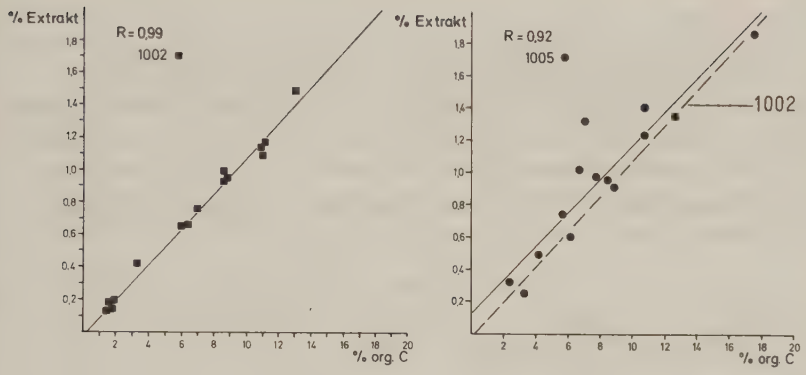
Ein Vergleich mit den von LOUIS (1966), LOUIS & TISSOT (1967) und vor allem von TISSOT et al. (1971) für das Unter-Toarcium des Pariser Beckens publizierten Daten ist wegen der unterschiedlichen Extraktionsmethoden nur bedingt zulässig. Am ehesten läßt sich eine Gegenüberstellung vornehmen, wenn man ihre Werte für $CHCl_3$- und Methanol+Aceton+Benzol-Extrakt addiert (TISSOT et al. 1971 sehen die hochmolekularen Heteroverbindungen des MAB-Extrakts als Zwischenprodukte der Transformation des Kerogens in ölähnliche Bitumina des $CHCl_3$-Extrakts an). In Abhängigkeit von der maximalen Versenkungstiefe kann man im Pariser Becken größenordnungsmäßig folgende Werte ansetzen (geothermischer Gradient 3-4°C/100 m):

	1000 m	1500 m	2000 m	2500 m
Extr/org.C (%)	10	11	15	18
KW/org.C (%)	1	3	6	10

Ausgehend vom Extr/org.C-Verhältnis ergibt ein direkter Wertevergleich Paläotiefen von 1000-1500 m für 1002 und 1500-2000 m für 1005. Setzt man, was realistischer ist, 1002 den noch ganz "unreifen" Bereichen im Pariser Becken gleich (bis ca. 1000 m), so erhält man aufgrund der Differenz im Extr/org.C-Verhältnis zwischen 1002 u. 1005 für 1005 eine Tiefe um 1600 m. Der Inkohlungsgrad in 1005 würde demnach gegenüber 1002 einer zusätzlichen Überdeckung von vielleicht 600 m bzw. einer etwa 20°C höheren Maximaltemperatur entsprechen. Dieses Ergebnis deckt sich mit den Überlegungen zur Geothermik (Kap.6.2.3). Das OM in 1005 befindet sich der Bitumenausbeute nach zu urteilen in der allerersten Phase der Ölbildung.

Bituminöse Kalke der Bohrung 1002 unterscheiden sich im relativen Extraktgehalt nicht nennenswert von Schiefern. Dagegen fand FLEKKEN (1978) bei Tonsteinen des luxemburgischen Lias geringere Extr/org.C-Werte als bei

Abb.23



Extraktausbeute in Relation zum org.C-Gehalt – Bituminöse Schiefer und Kalke des Toarcium der Bohrungen 1002 u. 1005 (einschließlich bituminöse Einschaltungen).

Kalken und vermutete starke Adsorption des Bitumens an Tonminerale. Mit durchschnittlich 4,1% Extr/org.C waren bituminöse Kalke und Mergel des Profils Steingraben viel ärmer an Bitumen als Schiefer der Bohrungen 1002 u. 1005, wofür sicherlich die fortgeschrittene Verwitterung der Proben verantwortlich ist. Von einer ähnlichen Abnahme des Extr/org.C-Verhältnisses bei der Verwitterung von Tonsteinen berichtet LEYTHAEUSER (1973).

Der relative Bitumengehalt nichtbituminöser Gesteine aus 1002 u. 1005 streut sehr stark, da unterhalb 1% org.C vor allem Fehler bei der org.C-Bestimmung erheblich ins Gewicht fallen (außerdem wurden bei nichtbituminösen Gesteinen keine Wiederholungsmessungen durchgeführt). Ihr mit 15,2% (Jurensismergel: 12,4) insgesamt gesehen nicht sehr viel höheres Extr/org.C-Verhältnis weist darauf hin, daß eine merkliche Bitumenauswanderung aus dem Posidonienschiefer in angrenzende Schichten bislang nicht stattgefunden hat.

FAZIT

Das Extr/org.C-Verhältnis der Ölschiefer entspricht dem relativ geringen Inkohlungsgrad des OM (1002: 10,8%, 1005: 12,7%). Die etwas größere Extraktausbeute bei Bohrung 1005 kommt einer vielleicht 600 m größeren Überdeckung bzw. 20°C höheren Maximaltemperatur gleich, womit sich das OM in der allerersten Ölbildungsphase befinden dürfte. Eine intensive Migration des Bitumens hat bisher offenbar nicht stattgefunden.

6.3.2 EXTRAKTZUSAMMENSETZUNG

Nachfolgend wird auf die Ergebnisse der EA, IR, säulenchromatographischen Fraktionierung und den Deuteriumgehalt des Bitumens eingegangen.

ELEMENTARANALYSE

Tab.10 verdeutlicht, daß die Elementarzusammensetzung des Ölschiefer-Bitumens der Bohrung 1002, ebenso wie die des Kerogens, nicht vom $\delta^{13}C$ abhängt. Die Streuung der Werte entspricht der analytischen Reproduzierbarkeit der Meßdaten. Bituminöse Kalke unterscheiden sich nicht von Schiefern. Im Mittel erhält man folgende Werte:

H/C^{+}: 1,50, R/C^{x}: 0,14, C: 79,2%, H: 10,0%, R: 10,8%

+: Atomverhältnis
x: Gewichtsverhältnis, R = N + S + O

Für den Stickstoffgehalt wurde als Durchschnitt von 3 Proben 1,1% ermittelt (N/C^{+}: 0,012). Das Bitumen enthält also viel mehr Wasserstoff, aber wesentlich weniger Heteroelemente als das Kerogen (H/C^{+}: 1,30, R/C^{x}: 0,23, R: 17,2%). Ursache hierfür ist sicherlich die größere Häufigkeit polyaromatischer, heteroelementreicher Kerne im Kerogenmolekül. Das Bitumen darf also keinesfalls als eine Art niedermolekulares und daher lösliches Kerogen aufgefaßt werden (natürlich hängt die Elementarzusammensetzung des Bitumens auch etwas von der Extraktionsmethode ab, da polare Lösungsmittel mehr kerogenähnliche Asphaltsubstanzen lösen).

Das H/C-Verhältnis des Bitumens von 1,50 zeigt an, daß der Anteil der Aliphaten (H/C ca. 2,0) in Relation zu alizyklischen und aromatischen Ringsystemen nicht sonderlich hoch sein kann . Der Gehalt an Heteroelementen entspricht dem verhältnismäßig geringen Inkohlungsgrad des Bitumens, das H/C-Verhältnis ist allerdings ein wenig höher als erwartet (vgl. TISSOT & WELTE 1978, S. 164).

INFRAROTSPEKTROSKOPIE

Die IR-Spektren von Ölschiefer-Bitumen der Bohrung 1002 unterscheiden sich nur wenig von denen des Kerogens, jedoch ist die Auflösung der Spektren wesentlich besser als bei letzterem. ^{13}C-reiches und ^{13}C-armes Bitumen sind strukturell nahezu gleich (Abb.19 u. Tab.7, Kap.6.2.2). Im einzelnen sind folgende Besonderheiten erwähnenswert:

Die Absorption durch OH-Gruppen in der Gegend von 3430 cm^{-1} ist sichtlich schwächer als beim Kerogen. C-H-Valenzschwingungen von Olefinen und Aromaten machen sich in den Bitumen-Spektren als Schulter zwischen 3000 u. 3100 cm^{-1} bemerkbar. Ebenfalls als schmale Schultern treten aliphatische Methylgruppen bei 2870 u. 2960 cm^{-1} hervor, da sie bei etwas höheren Wellenzahlen als Methylengruppen und Methylgruppen von Aromaten absorbieren. Aliphatische CH_3-Gruppen scheinen in Fazies A etwas häufiger zu sein als in Fazies B, was offenbar mit dem höheren Gehalt azyklischer Isoprenoide in A zu tun hat (vgl. Kap.6.3.4).

Auch das sich aus den Banden bei 1375 u. 1455 cm^{-1} ergebende CH_3/CH_2+CH_3-Verhältnis deutet in diese Richtung. Es dürfte beim Bitumen außerdem ein wenig größer sein als beim Kerogen. Die Bande um 1455 cm^{-1} spaltet etwas auf, da alizyklische CH_2-Gruppen bei 1450 cm^{-1}, aliphatische CH_2- und CH_3-Gruppen aber bei 1465 bzw. 1460 cm^{-1} absorbieren. Sowohl in Fazies A als auch in Fazies B ist der Anteil alizyklischer Strukturen gleichbleibend hoch.

Entsprechend dem niedrigen Sauerstoffgehalt fällt die Absorption durch C=O-Gruppen (1710 cm^{-1}) schwach aus. Wegen des geringen Aromatizitätsgrades des Bitumens sind die Banden bei 750, 820, 870 u. 1630 cm^{-1} etwas kleiner ausgebildet als beim Kerogen. Zur IR von Gesteinsextrakten siehe im übrigen ERÖSS-KISS et al. (1973).

Tab.10

Elementar- und Isotopenzusammensetzung von Gesteinsextrakten (Bitumen) des Lias epsilon der Bohrung 1002

Probe	H/C^{+}	R/C^{x}	$\delta^{13}C$	δD	Lithologie
311	1,52	0,11	-28,9	-137	bS m. Posidonienlagen
319	1,48	0,31?	-28,9	-135	bS, einige Posidonienlagen
318	1,43	0,17	-29,4	-131	Posidonienschill
320	1,55	0,11	-29,5	-143	bS, einige Posidonien
323	1,51	0,21	-28,8	-142	bK, Schlacken
314	1,52	0,14	-28,3	-146	bS
312	1,53	0,13	-28,0	-145	bS
324	1,46	0,15	-27,6	-141	bK, Oberer Stein
313	1,52	0,15	-28,7	-144	bS
322	1,54	0,14	-28,9	-143	bK, Steinplatte
315	1,47	0,11	-31,0	-144	bS
321	1,49	0,13	-30,9	-135	bK, Unterer Stein
317	1,45	0,11	-31,8	-142	bS, einige Inoceramen
316	1,54	0,11	-31,3	-140	bS

+ atomar

x Gewichtsverhältnis, R = N + S + O

bS bituminöser Schiefer

bK bituminöser Kalk

SÄULENCHROMATOGRAPHIE

Ein Teil der Ölschiefer-Extrakte wurde durch Entasphaltierung und Säulenchromatographie nach Molekulargewicht bzw. Polarität in vier Fraktionen aufgetrennt, und zwar in:

"GKW" : Hauptsächlich gesättigte KW sowie wahrscheinlich einige aromatische KW

"AKW" : Aromatische KW sowie zyklische Heteroverbindungen

"NSO" : Stark polare Heteroverbindungen mit mittlerem Molekulargewicht ("Harze")

"Asph": Polyaromatische, hochmolekulare Asphaltsubstanzen

Abb.25, Kap.6.3.3 zeigt das Ergebnis für 8 Proben der Bohrung 1005. Erwartungsgemäß bestehen keine nennenswerten Unterschiede zwischen den drei Faziesbereichen. Die geringen Schwankungen in der Zusammensetzung der einzelnen Proben dürften im wesentlichen durch einen erst nachträglich bemerkten Defekt der Analysenwaage bedingt sein. Im Durchschnitt ergeben sich folgende Werte (die wiederum von der Art des Lösungsmittels abhängen):

30,9% GKW, 19,8% AKW, 29,2% NSO, 20,1% Asph

Unter Heranziehung des mittleren Extr/org.C-Verhältnisses erhält man:

3,9% GKW/org.C, 2,5% AKW/org.C, 3,7% NSO/org.C, 2,6% Asph/org.C

Da die AKW-Fraktion bereits einen Teil der Heteroverbindungen enthält, muß der tatsächliche KW-Gehalt irgendwo zwischen 3,9 u. 6,4% KW/org.C liegen. Dem entsprechend Paläotiefen von 1500-2000 m im Pariser Becken, was mit den Extr/org.C-Daten übereinstimmt (vgl. Kap.6.3.1). Änderungen der Extraktzusammensetzung mit steigender Inkohlung sind von TISSOT et al. (1971) eingehend untersucht worden.

WASSERSTOFFISOTOPE

Das δD von Extrakten bituminöser Gesteine der Bohrung 1002 variiert zwischen -146 u. -131‰, im Mittel findet man -141‰ (Fazies A: -140‰, Fazies B: -144‰, Fazies C: -138‰) und damit 29‰ weniger als für das Kerogen (Tab.10). Wie schon bei diesem dürften die vorhandenen Schwankungen vor allem analytischer Art sein, sie sind im übrigen genauso groß wie beim Kerogen. Der Deuteriumgehalt des Bitumens korreliert weder mit dem $\delta^{13}C$ der Extrakte noch mit dem δD des Kerogens. Bituminöse Kalke gleichen im δD den Schiefern. Inwieweit sich die einzelnen Bitumenfraktionen isotopisch unterscheiden, wurde nicht untersucht. Im übrigen wird auf das bereits in Kap.6.2.5 gesagte Bezug genommen.

Die für das Bitumen genannten Werte gelten nur unter Vorbehalt, da es bei der Extraktion möglicherweise zu Isotopenaustausch mit dem Lösungsmittel gekommen ist (vgl. Kap.2). Nimmt man einmal an, daß alle Heteroatome als OH-, NH_3- u. HS-Gruppen vorliegen und deren Wasserstoff durch Isotopenaustausch um 100‰ verändert wird, so sollte sich dies um nicht mehr als 7‰ auf das δD des Bitumens auswirken. Bei der Extraktion von Messel-Ölschiefer mit um 300‰ angereichertem Lösungsmittel stellte REDDING (1977) einen δD-Anstieg von 10-29‰ im Bitumen fest.

Somit dürfte die Differenz im δD zwischen Bitumen und Kerogen nicht ausschließlich experimentell verursacht sein, sondern könnte auf einen größeren Lipid-Anteil im Bitumen zurückgehen. Um zuverlässige Ergebnisse zu erhalten, müßte mit einem wasserstoff-freien Lösungsmittel, z.B. C_2Cl_4, extrahiert werden.

FAZIT

Der im Vergleich zum Kerogen geringere Aromatizitätsgrad des Ölschiefer-Bitumens bedingt einen höheren Wasserstoff- und niedrigeren Heteroelementgehalt (H/C: 1,50, R: 10,8% in 1002). Entsprechend dem Inkohlungsgrad des OM liegt der KW-Anteil in Bohrung 1005 irgendwo zwischen 31 u. 51%. Das δD des Bitumens bewegt sich um -141‰, jedoch mag sich der Deuteriumgehalt bei der Extraktion etwas verändert haben. Wohl wegen des höheren Isoprenoidgehalts ist der Anteil aliphatischer CH_3-Gruppen in Fazies A etwas größer als in Fazies B.

6.3.3 KOHLENSTOFFISOTOPE

EINLEITUNG

Der nichtflüchtige Teil von Gesteinsextrakten unterscheidet sich im $\delta^{13}C$ nicht oder nur wenig vom jeweiligen Kerogen, sofern Bitumen und Kerogen gleicher Herkunft sind und das Bitumen weitgehend autochthon ist (SILVERMAN & EPSTEIN 1958, MÖLLER & WIENHOLZ 1968, SCALAN 1972, WELTE et al. 1975a, HOLLERBACH et al. 1977). Dabei tendieren Extrakte im allgemeinen zu etwas geringerem ^{13}C-Gehalt, was mit der Anreicherung von Lipidsubstanzen im Bitumen zu tun haben mag. In jungen marinen Sedimenten können extrahierbares und nichtextrahierbares OM um etliche Promill differieren, jedoch scheint der Unterschied in reduzierenden Sedimenten von vornherein geringer zu sein (GORMLY & SACKETT 1977).

Wie bei Erdölen hängt das $\delta^{13}C$ von Extrakten von ihrem Chemismus ab, da der ^{13}C-Gehalt von GKW über AKW zu NSO und Asph hin ansteigt, und zwar um bis zu 2‰ oder mehr (SCHOELL 1978, STAHL 1978, HAHN-WEINHEIMER et al. 1979). Der Grund hierfür ist entweder in besonders hohen Lipidanteilen in den unpolaren Fraktionen oder aber in der Abspaltung kleiner, ^{13}C-armer Moleküle während der Bildung der komplexen Heterosubstanzen zu suchen (SILVERMAN 1964,1967). Wegen des im Vergleich zu GKW immer etwas höheren $\delta^{13}C$ von AKW führen VINOGRADOV & GALIMOV (1970) letztere vorzugsweise auf Ligninderivate zurück.

Insgesamt gesehen spielen kinetische Isotopieeffekte bei der Transformation Kerogen → Bitumen → Erdöl sowie Isotopenfraktionierung durch Migrationsvorgänge für das $\delta^{13}C$ der höhersiedenden Fraktionen (> 100°C) von Extrakten bzw. Ölen nur eine untergeordnete Rolle. Mit etwa -34 bis -20‰ bewegen sich Erdöle innerhalb der für sedimentorganischen Kohlenstoff bekannten Bandbreite. Ihr $\delta^{13}C$ liegt meist nur wenig unter dem der vermutlichen Muttergesteine (FUEX 1977, WELTE et al. 1975). Für jurassische Erdöle gibt DEGENS (1969) als Durchschnitt -28‰ an.

Zunehmende Reifung verschiebt das $\delta^{13}C$ von Ölen, wenn überhaupt, so nur um größenordnungsmäßig 1‰ in Richtung höherer Werte (KOONS et al. 1974, ORR 1974). Umgekehrt bewirkt die sekundäre Migration eine geringfügige ^{13}C-Abnahme, soweit sich dabei GKW anreichern (SILVERMAN in: YOUNG & GALLEY 1965). Ein ähnlicher Effekt ist auch bei der primären Migration zu erwarten, da

hierbei bevorzugt NSO und Asph im Muttergestein zurückbleiben (TISSOT & WELTE 1978). Schließlich kann sich die bakterielle Alteration von Erdölen durch Umwandlung von GKW in isotopisch ungewöhnlich leichte Asphaltverbindungen zu erkennen geben (BAILEY et al. 1979).

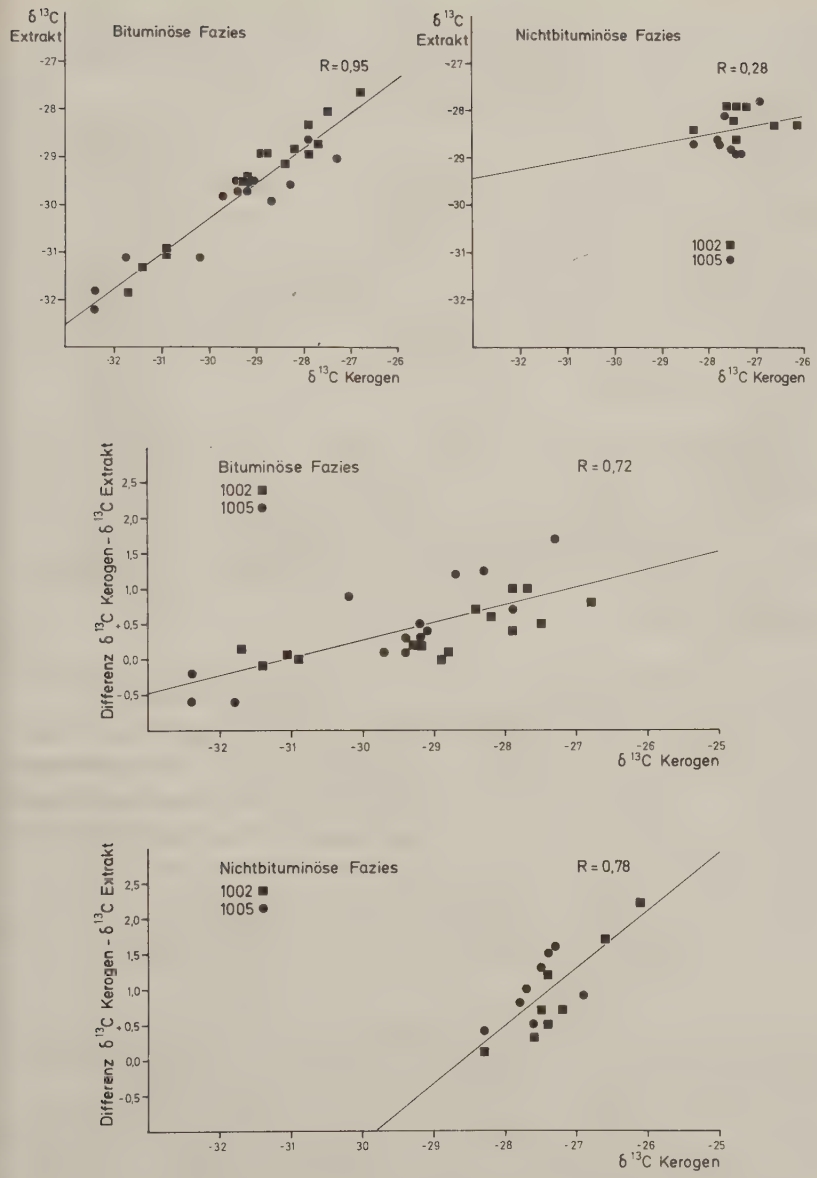
Mit Hilfe von δ^{13}C-Analysen ist es möglich, Öle zu differenzieren und zu korrelieren (KVENVOLDEN & SQUIRES 1967, VREDENBURGH & CHENEY 1971, ERDMAN & MORRIS 1974, KOONS et al. 1974). Ferner lassen sich oft die zugehörigen Muttergesteine ausfindig machen (KREJCI-GRAF & WICKMAN 1960, BAKER & FERGUSON 1965, SACKETT & MENENDEZ 1972, WILLIAMS 1974, WELTE et al. 1975a). Auch eine Charakterisierung von Ölen in Bezug auf das Ablagerungsmilieu der Muttergesteine (marin-nichtmarin) erscheint u.U. durchführbar (SILVERMAN & EPSTEIN 1958, KOONS et al. 1974). Für Korrelationsversuche empfiehlt es sich, jeweils identische Fraktionen der Öle bzw. Extrakte zu vergleichen (KOONS et al. 1974, FUEX 1977, SCHOELL 1978, HAHN-WEINHEIMER et al. 1979). Anhand der von STAHL (1978) vorgeschlagenen δ^{13}C-Typkurven chromatographischer Fraktionen von Ölen kann der ^{13}C-Gehalt der betreffenden Muttergesteine in manchen Fällen abgeschätzt werden. Einen Überblick über die Anwendungsmöglichkeiten von Isotopenbestimmungen bei der Suche nach Kohlenwasserstoffen geben die Artikel von FUEX (1977) und STAHL (1977a).

RESULTATE

Wie die Abb.7,8,10, Kap.4 und Abb.24 verdeutlichen, unterscheidet sich das Bitumen der Ölschiefer im δ^{13}C kaum vom Kerogen und macht dessen δ^{13}C-Variationen im wesentlichen mit. Gleiches gilt für Extrakte bituminöser Kalke. Der übereinstimmende ^{13}C-Gehalt belegt die enge genetische Verwandtschaft (d.h. gleiches Ausgangsmaterial) von Bitumen und Kerogen des Posidonienschiefers und die weitgehende Autochthonie des Bitumens (Extraktion mit einem weniger polaren Lösungsmittel wie z.B. Chloroform würde wegen der Heterogenität des Bitumens etwas niedrigere δ^{13}C-Werte ergeben).

Ein genauer Vergleich der δ^{13}C-Kurven von Bitumen und Kerogen läßt erkennen, daß in Fazies A beide praktisch identische Werte besitzen, im darüberliegenden Faziesbereich B dagegen das Bitumen isotopisch immer ein wenig leichter ist als das zugehörige Kerogen, und zwar um maximal 1,7‰ (Abb.26, Kap.6.3.4). Zwei Erklärungen sind denkbar: Entweder nimmt das Δ^{13}C Kerogen/Bitumen aus nicht näher bekannten Gründen mit steigendem ^{13}C-Gehalt des OM zu, wie sich dies in Abb.24, wenn auch bei erheblicher Streuung der Meßwerte,

Abb.24



Beziehungen zwischen der Kohlenstoff-Isotopenzusammensetzung des Bitumens und der des Kerogens für Gesteine des oberen Lias und unteren Dogger alpha der Bohrungen 1002 u. 1005 (einschließlich Kalkbänke und bituminöse Einschaltungen).

andeutet. Oder aber es hat bereits eine gewisse Migration des Bitumens aus dem besonders org.C-reichen Faziesabschnitt A in die angrenzenden Schichten eingesetzt, während primär Bitumen und Kerogen isotopisch durchweg gleich waren(auch dies führt zu einem Anstieg der Geraden in Abb.24,Mitte).

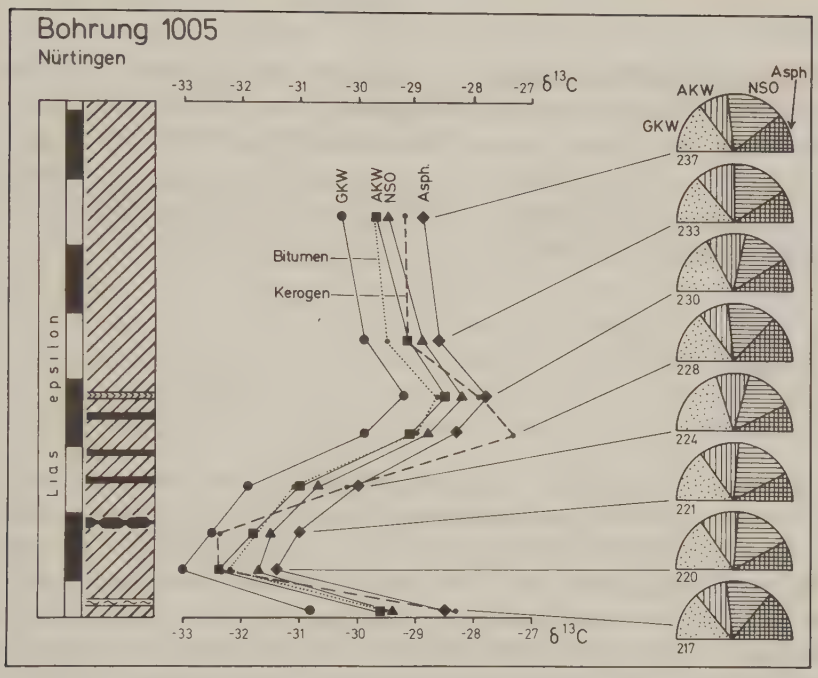
Für Migration spricht vor allem die Tatsache, daß das $\Delta^{13}C$ unmittelbar über Fazies A am größten ist (bei gleichen $\delta^{13}C$ des Kerogens weist das $\Delta^{13}C$ unterhalb des Maximums der $\delta^{13}C$-Kurven immer deutlich höhere Werte auf als oberhalb). Im Fall des maximalen $\Delta^{13}C$ von 1,7‰ sollten dann überschlagsweise gerechnet nahezu 30% des Bitumens in Fazies B aus Abschnitt A herrühren (die $\Delta^{13}C$-Werte sind in Bohrung 1005 etwas größer als in 1002, was jedoch wenigstens teilweise damit zu tun haben dürfte, daß in 1005 Mittelepsilon geringmächtiger ausgebildet ist).

Ölimprägnationen auf Klüften des Unteren Steins, denen man im Aufschluß immer wieder begegnet, beweisen jedenfalls eine gewisse Bitumenwanderung im Bereich von Fazies A (EINSELE & MOSEBACH 1955). Im nämlichen Profilabschnitt waren auch in Bohrung 1003 Bitumenaustritte im Zusammenhang mit der geschilderten Störung zu beobachten. Offenbar handelt es sich um eine späte primäre Migration des Bitumens.

Die Vorstellung von einer generellen Aufwärtsmigration des Bitumens bringt insofern eine gewisse Schwierigkeit mit sich, als man oberhalb des $\delta^{13}C$-Maximums für das Bitumen einen höheren ^{13}C-Gehalt als für das Kerogen finden sollte. Dies ist jedoch nicht der Fall (Abb.26, Kap.6.3.4). Eine Abwärtsmigration aus Fazies C nach B hat wohl kaum stattgefunden. Möglicherweise migriert das Bitumen aus Fazies A als separate Phase (beispielsweise über Mikrorisse) durch Abschnitt B hindurch, ohne sich weiter mit dem autochthonen Bitumen zu vermischen. Auf alle Fälle würde eine generelle "Vermischung" des Bitumens innerhalb des Posidonienschiefers die beobachtete "Verflachung" der $\delta^{13}C$-Kurve der Extrakte im Vergleich zu der der Kerogene zwanglos erklären.

Das $\delta^{13}C$ säulenchromatographischer Fraktionen des Bitumens liefert keine wesentlichen Zusatzinformationen (Abb.25). Wie erwartet ist der ^{13}C-Gehalt bei den GKW am niedrigsten und nimmt in Richtung der Asphaltfraktion zu (mittleres $\Delta^{13}C$ GKW/Asph: -1,5‰). Sofern die $\delta^{13}C$-Unterschiede zwischen Bitumen und Kerogen migrationsbedingt sind, waren auch die stärker polaren Fraktionen (NSO, Asph) an der Migration beteiligt, da die Unterschiede nicht durch besonders geringes $\delta^{13}C$ der unpolaren Fraktionen (GKW, AKW) verursacht sind.

Abb.25



Säulenchromatographische Zusammensetzung von Extrakten bituminöser Schiefer und $\delta^{13}C$ der einzelnen Fraktionen sowie des Gesamtbitumens und des Kerogens. Unter-Toarcium der Bohrung 1005.

Die annähernd konstante Differenz zwischen GKW und Asph unterstreicht die Gleichartigkeit des OM in den verschiedenen Faziesbereichen.

Das $\Delta^{13}C$ Kerogen/Bitumen der nichtbituminösen Gesteine liegt durchschnittlich etwas höher als bei den Ölschiefern; der ^{13}C-Gehalt des Bitumens nimmt an der Grenze bituminöse Schiefer/graue Mergel weniger stark zu als der des Kerogens, nämlich im Mittel um 0,8‰ (Abb.7 u.8, Kap.4). Ob sich hierin eine gewisse Bitumenauswanderung aus dem Posidonienschiefer abzeichnet, sei dahingestellt. Die (allerdings nur angedeutete) Tendenz zu höheren $\Delta^{13}C$-Werten mit steigendem $\delta^{13}C$ des OM könnte wie bei den Schiefern auf Migrationsvorgänge zurückgehen (Abb.24). Zu möglichen analytischen Effekten siehe Kap.2.

FAZIT

Die weitgehend übereinstimmenden $\delta^{13}C$-Werte belegen die genetische Verwandtschaft von Bitumen und Kerogen des Posidonienschiefers und die weitgehende Autochthonie des Bitumens. Geringe Unterschiede sprechen für eine gewisse Migration des Bitumens von Fazies A in angrenzende Schichten. Der ^{13}C-Gehalt chromatographischer Fraktionen des Bitumens nimmt von GKW über AKW und NSO zu Asph durchschnittlich um 1,5‰ zu.

6.3.4 n-ALKANE UND ISOPRENOIDE

n-ALKANE

Unverzweigte, aliphatische, gesättigte Kohlenwasserstoffe (n-Alkane) sind in der Natur allgegenwärtig und in lebenden Organismen, Böden, Sedimenten, Kohlen und Erdölen anzutreffen. Die relative Häufigkeit der einzelnen Homologen richtet sich nach der Art der Organismen bzw. den Ablagerungsbedingungen und dem Inkohlungsgrad des OM. Die aus Sedimentgesteinen extrahierbaren n-Alkane gehen teils direkt auf biogene Kohlenwasserstoffe zurück, teils sind sie durch Defunktionalisierung von Fettsäuren, Alkoholen, Estern etc. oder durch Abspaltung von der Kerogenmatrix entstanden (CLARK 1966, TISSOT et al. 1977, TISSOT & WELTE 1978). Grundsätzlich läßt sich folgendes sagen:

a) Sedimente, die gering inkohltes terrigenes OM führen, zeichnen sich durch Vorherrschaft von n-Alkanen im Bereich C_{25} bis C_{33} und ausgeprägte Bevorzugung der ungeradzahligen Homologen aus, welche in erster Linie von Wachsen höherer Pflanzen herrühren (BRAY & EVANS 1961, MEINSCHEIN 1961, KVENVOLDEN 1962, EGLINTON & HAMILTON 1972). Langkettige n-Alkane mit ungerader Zahl von Kohlenstoffatomen dominieren u.a. in Sedimenten des Schwarzen Meeres (DEBYSER et al. 1977) und einigen limnischen Ölschiefern (ROBINSON et al. 1965, ALBRECHT 1969, ARPINO 1973) sowie in Kohlen.

b) Marines OM ist durch starkes Übergewicht von n-Alkanen mit mittleren Kettenlängen zwischen C_{15} und C_{21} gekennzeichnet (POWELL & McKIRDY 1973, TISSOT et al. 1977). In diesen Bereich gehören die wichtigsten n-Alkane und Olefine von marinem Plankton, benthonischen Algen und Bakterien, wobei häufig n-C_{15} und n-C_{17} als hauptsächliche n-Alkane auftreten (KOONS

et al. 1965, CLARK & BLUMER 1967, HAN et al. 1968, GELPI et al. 1970, BLUMER et al. 1971, YOUNGBLOOD et al. 1971). Dem steht die Vorherrschaft von Fettsäuren mit 16 und 18 C-Atomen gegenüber (SCHNEIDER et al. 1970). Manche Algen besitzen allerdings in ihrer n-Alkan-Verteilung ein zweites Maximum zwischen C_{23} und C_{29} bei gleichzeitiger Bevorzugung der ungeradzahligen Homologen (GELPI et al. 1970).

c) Für die Bildung von Paraffinen aus Fettsäuren und Alkoholen sind verschiedene Reaktionen vorgeschlagen worden (COOPER & BRAY 1963, EISMA & JURG 1967, KVENVOLDEN & WEISER 1967, KVENVOLDEN 1970). Das in Karbonaten und Evaporiten öfters zu beobachtende Überwiegen geradzahliger n-Alkane erklären WELTE & WAPLES (1973) durch Reduktions- anstelle von Decarboxylierungsreaktionen in extrem reduzierender Umgebung. Jedoch kommen als Ursache auch die besondere katalytische Wirkung von Karbonaten (SHIMOYAMA & JOHNS 1972) oder die Aktivität von Bakterien in Betracht (DEMBICKI et al. 1976).

d) Intensive bakterielle Aufarbeitung sedimentorganischen Materials hat eine Anreicherung von n-Alkanen und insbesondere iso- und anteiso-Alkanen sowie Beseitigung der Dominanz ungeradzahliger Homologe zur Folge (TISSOT et al. 1977,1978). Biodegradation von Erdölen dagegen kann die n-Alkane völlig zum Verschwinden bringen (MILNER et al. 1977). Bei der thermischen Reifung sedimentorganischer Substanzen werden zunehmend kürzerkettige n-Alkane neugebildet und das Mengenverhältnis geradzahliger zu ungeradzahliger Homologe geht gegen eins, ein Wert, wie er für die meisten Erdöle typisch ist (BRAY & EVANS 1961, PHILIPPI 1965, WELTE 1966, VANDENBROUCKE et al. 1976, TISSOT et al. 1977).

Die Verteilung der n-Alkane im Bereich C_{15} bis C_{30} für Proben aus dem Posidonienschiefer der Bohrungen 1002 und 1005 ist Abb.26 zu entnehmen. Im Rahmen der analytischen Reproduzierbarkeit ergaben alle Proben praktisch identische Häufigkeitsverteilungen, ungeachtet der Unterschiede im $\delta^{13}C$ des OM. Erwartungsgemäß waren zwischen 1002 und 1005 keine Verschiedenheiten festzustellen.

Im Hinblick auf den niedrigen Inkohlungsgrad des OM kann das Verteilungsmuster der n-Alkane als charakteristisch für rein marines OM angesehen werden: Der Anteil der n-Alkane mit 25 und mehr C-Atomen beträgt im Durchschnitt nur 14,0%, das Maximum liegt in der Regel bei n-C_{17} (im Mittel 13,7% der

nichtflüchtigen n-Alkane insgesamt); weder geradzahlige noch ungeradzahlige Homologe treten bevorzugt auf (dies wird bei Durchsicht der Chromatogramme selbst besonders deutlich). Das Maximum bei n-C_{17} ist nicht ausgeprägt genug, um es direkt auf Algenparaffine zurückführen zu können. Die geringen Gehalte an terrigenem OM machen sich in der n-Alkan-Verteilung nicht bemerkbar (vgl. Kap.6.2.3).

Eine Dominanz des n-C_{22}-Alkans, von SCHENCK (1969) hauptsächlich aus dem holländischen Lias epsilon beschrieben, war nicht zu beobachten. Wie schon HELLER (1967) und BAYER (1978) fanden, kommen neben den nichtflüchtigen noch erhebliche Mengen niedrigsiedender n-Alkane, vor allem im Bereich C_{10} bis C_{16}, vor (für das Pariser Becken vgl. DURAND & ESPITALIÉ 1972). Obwohl der Abfall der Häufigkeitskurve von n-C_{17} nach n-C_{15} im wesentlichen durch das Eindampfen der Extrakte zustande kommt, bleibt auch bei Einbeziehung der flüchtigen n-Alkane n-C_{17} im allgemeinen das Homologe mit der höchsten Konzentration.

Hinsichtlich der n-Alkan-Verteilung gleichen sich der schwäbische Posidonienschiefer und die von HUC (1976) im Toarcium des östlichen Pariser Beckens ausgemachte (rein marine) südliche Provinz weitestgehend. In der kontinental beeinflußten nördlichen Provinz ist die Häufigkeitsverteilung infolge Einschwemmung geringer Mengen von terrestrischem OM vom nahegelegenen Ardennen-Festland bimodal mit einem ausgeprägten zweiten Maximum zwischen C_{25} und C_{30} und starkem Übergewicht der ungeradzahligen Homologen.

ISOPRENOIDE

Extrakte von Sedimentgesteinen (einschließlich Ölschiefern) und Kohlen enthalten ebenso wie Erdöle normalerweise verschiedene regulär verzweigte, azyklische Alkane, und zwar hauptsächlich Pristan (2,6,10,14-Tetramethylpentadecan) und Phytan (2,6,10,14-Tetramethylhexadecan), ferner meist in geringerer Menge weitere Isoprenoid-Alkane, vor allem solche mit 15 bis 18 C-Atomen, aber auch längerkettige Homologe (BENDORAITIS et al. 1963, ROBINSON et al. 1965, JOHNS et al. 1966, ALBRECHT 1969, BROOKS et al. 1969, ARPINO 1973, POWELL & McKIRDY 1973, GIBERT et al. 1975, TISSOT et al. 1977). In marinen Organismen, besonders dem Zooplankton, ist Pristan, wahrscheinlich als Stoffwechselprodukt des Chlorophyllabbaus, weit verbreitet, während Phytan nur gelegentlich auftritt (BLUMER et al. 1964, CLARK & BLUMER 1967, HAN et al. 1968, BLUMER et al. 1971). Dasselbe gilt für rezente Sedimente (BLUMER & SNYDER 1965, BROWN et al.

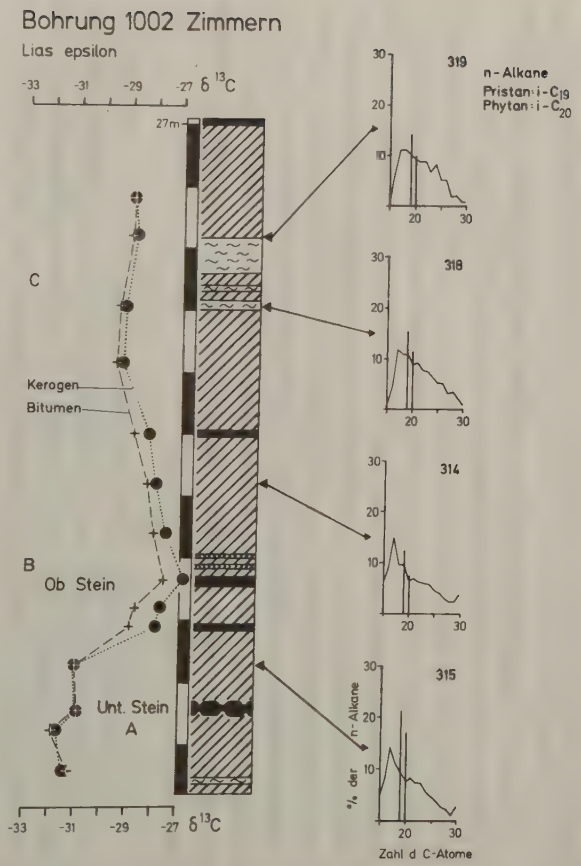
1972, GIGER & SCHAFFNER 1977). Isoprenoid-Verbindungen kommen außerdem in Form von Alkoholen (Phytol, Dihydrophytol), Ketonen, Säuren sowie Olefinen (Phytadienen u.a.) vor.

Fast alle Bearbeiter stimmen darin überein, daß gewöhnlich zumindest Pristan und Phytan zum weitaus größten Teil auf die Phytyl-Seitenkette von Chlorophyll a, untergeordnet auch auf Chlorophyll b u. d und Bakteriochlorophyll, zurückgehen. Hierfür sprechen u.a. stereochemische Untersuchungen (z.B. MAXWELL et al. 1972). Einige andere denkbare Ausgangssubstanzen wie z.B. Vitamin E spielen sicherlich keine wesentliche Rolle. In besonderen Fällen kommen aber noch weitere Verbindungen in Frage. So dürften Pristan, Phytan und andere Isoprenoide in Sedimenten des Toten Meeres von Phospholipiden halophiler Bakterien herrühren (NISSENBAUM et al. 1972b). Diese gehören ebenso wie thermoacidophile und Methanbakterien zu den Archäbakterien, deren Zellmembranen hauptsächlich Diphytanylglycerol enthalten (WOESE 1981).

In welcher Weise die Phytyl-Seitenkette von Chlorophyllen bei der Diagenese in Pristan und Phytan überführt wird, ist bisher nicht in allen Einzelheiten geklärt. Die meisten Autoren nehmen als ersten Schritt Hydrolyse der Esterbindung unter Bildung von Phytol an, jedoch sind andere Reaktionen denkbar (BAKER & SMITH 1974). Wie Analysen rezenter Sedimente (VAN VLEET & QUINN 1979) und Inkubationsexperimente (BROOKS & MAXWELL 1974, LEEUW et al. 1977) ergaben, wird Phytol u.a. zu Dihydrophytol und Phytadienen reduziert.

Während im reduzierenden Milieu aus Phytol über die genannten Zwischenstufen vorzugsweise Phytan entstehen dürfte, sollte oxidierendes Milieu die Bildung von Pristan begünstigen, und zwar durch Oxidation von Phytol oder Dihydrophytol zu Phyten- bzw. Phytansäure und deren anschließende Decarboxylierung (BROOKS et al. 1969, COX et al. 1972, WELTE & WAPLES 1973, IKAN et al. 1975, LEEUW et al. 1977). Die thermokatalytische Behandlung von Chlorophyll (BAYLISS 1968), Phytol (LEEUW et al. 1977), rezentem marinem Sediment (IKAN et al. 1975) und Zellmaterial von Blaugrünalgen und photosynthetischen Bakterien (PHILP et al. 1978) erzeugt eine Vielzahl von Isoprenoiden und je nach Reaktionsbedingungen u.a. auch Pristan und Phytan oder zumindest deren vermutliche Vorläufer.

Sowohl der Isoprenoidgehalt als auch das Pr/Ph-Verhältnis von sedimentorganischem Material hängt von der Art des OM, den Ablagerungsbedingungen und dem Inkohlungsgrad ab. Häufig enthält marines OM mehr Isoprenoide als terrestrisches OM, wobei das Pr/Ph-Verhältnis in ersterem meist etwas


Bohrung 1002 Zimmern
Lias epsilon
-33 -31 -29 -27 δ 13C
27m
C
Kerogen
Bitumen
B
Ob Stein
Unt. Stein
A
-33 -31 -29 -27 δ13C
319
318
314
315
n-Alkane
Pristan : i-C19
Phytan : i-C20
% der n-Alkane
Zahl d C-Atome

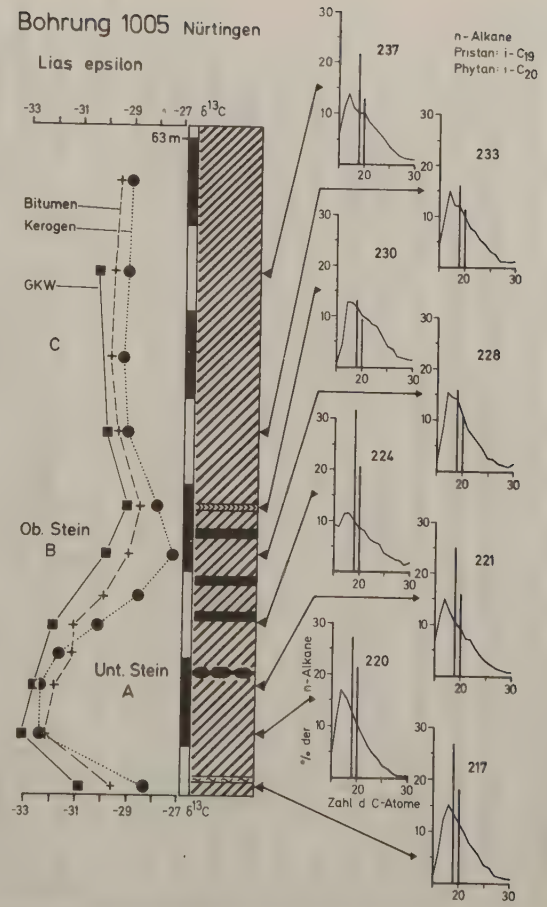
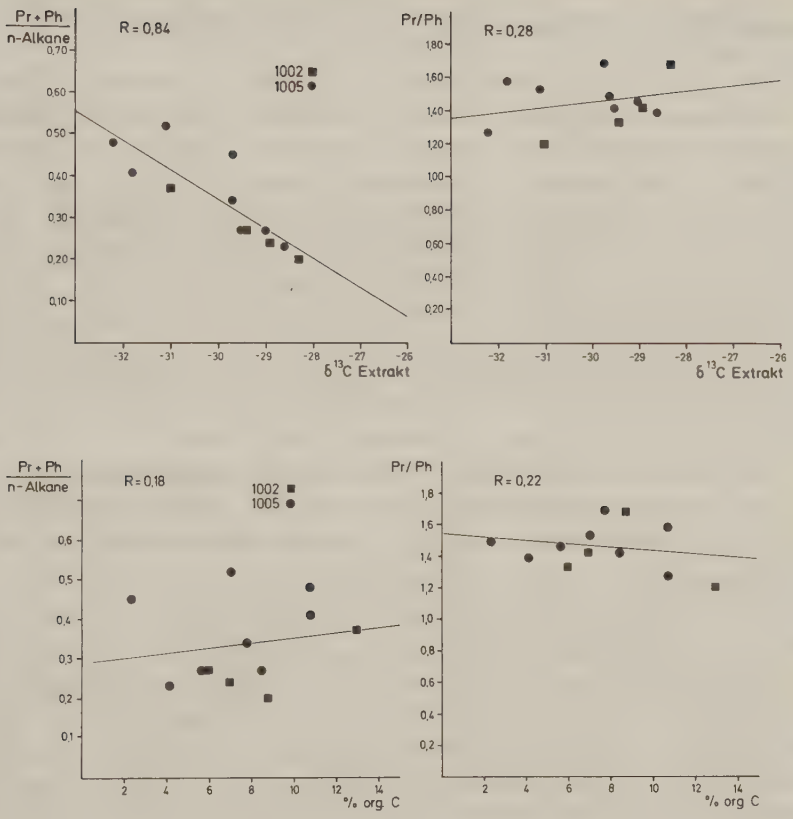

Bohrung 1005 Nürtingen
Lias epsilon
-33 -31 -29 -27 δ13C
63m
Bitumen
Kerogen
GKW
C
Ob. Stein
B
Unt. Stein
A
237
233
230
228
224
221
220
217
n-Alkane
Pristan : i-C19
Phytan : i-C20
% der n-Alkane
Zahl d C-Atome

Abb. 26

Abb.27



Relative Konzentration der Isoprenoid-Kohlenwasserstoffe Pristan und Phytan und Pristan/Phytan-Verhältnis in Abhängigkeit vom $\delta^{13}C$ des Bitumens sowie dem org.C-Gehalt — Bohrungen 1002 u. 1005

Verteilung der n-Alkane, Pristan und Phytan in Ölschieferproben der Bohrungen 1002 u. 1005 im Vergleich zum $\delta^{13}C$ von Kerogen, Bitumen und GKW. (Summe n-Alkane = 100%).

niedriger liegt. Bakterielle Biomasse zeichnet sich gewöhnlich durch geringe Isoprenoid-Konzentrationen aus (BROOKS et al. 1969, VANDENBROUCKE et al. 1976, TISSOT & WELTE 1978).

Der relative Gehalt an Pristan (i-C_{19}) und Phytan (i-C_{20}) im Posidonienschiefer der Bohrungen 1002 und 1005 ist aus Abb.26 ersichtlich (die Angaben beziehen sich auf Summe der nichtflüchtigen n-Alkane = 100%). Erstaunlicherweise besteht eine eindeutige, beinahe lineare Beziehung zwischen dem Isoprenoidgehalt, gemessen als Pr+Ph/n-Alkane, und dem $\delta^{13}C$ des Bitumens, nicht jedoch zwischen Isoprenoid- und org.C-Gehalt (Abb.27). In Fazies A liegt das Verhältnis Pr+Ph/n-Alkane bis zu 2,5 mal höher als in Fazies B (Pr/n-C_{17} und Ph/n-C_{18} siehe Kap.11). Andererseits richtet sich das Pr/Ph-Verhältnis nicht nach dem $\delta^{13}C$ (oder dem org.C-Gehalt), sondern schwankt um einen Wert von 1,46 (1,20-1,69; Abb.27).

Neben Pristan und Phytan enthält das Ölschiefer-Bitumen in kleineren Konzentrationen weitere azyklische Isoprenoide, vor allem wohl Norpristan, i-C_{18} (vgl. VANDENBROUCKE et al. 1976). Ihr Gehalt korreliert offenbar ebenfalls mit dem $\delta^{13}C$. Aus den Chromatogrammen ergibt sich anhand der Peakgrößen in Relation zum Untergrund aus iso- und Cycloalkanen, daß tatsächlich der absolute Isoprenoidgehalt des Bitumens (und nicht etwa der Gehalt an n-Alkanen) Veränderungen unterworfen ist. Die Isoprenoide selbst können allerdings das $\delta^{13}C$ der Extrakte nicht merklich beeinflussen, da ihr Anteil am Bitumen nur wenige Prozent ausmachen dürfte (dies ergibt sich u.a. schon aus dem $\delta^{13}C$ der Bitumenfraktionen; Kap.6.3.3). Da die $\delta^{13}C$-Variationen im Posidonienschiefer synsedimentär sein müssen, läßt sich dies auch für die Schwankungen des Isoprenoidgehalts annehmen (nach TISSOT et al. 1971 und VANDENBROUCKE et al. 1976 nimmt der relative Isoprenoidgehalt mit wachsender Inkohlung erheblich ab).

Der allergrößte Teil des OM der Ölschiefer geht letztlich auf gewöhnliches Phytoplankton zurück. Dieses ist für die beobachteten $\delta^{13}C$-Variationen verantwortlich. Archäbakterien, insbesondere Methanbakterien, haben mengenmäßig sicherlich keine Rolle gespielt (Kap.5.2, 6.2.4 und 9). Daher erscheint es angebracht, die Schwankungen im Isoprenoidgehalt mit Veränderungen der Chlorophyllkonzentration im Plankton in Zusammenhang zu bringen (in diesem Fall sollte der Porphyringehalt des Bitumens ebenfalls mit dem $\delta^{13}C$ variieren).

Eine Korrelation zwischen Chlorophyllgehalt und $\delta^{13}C$ des Planktons kann allerdings bisher nicht befriedigend erklärt werden. Die nahezu lineare Relation zwischen beiden würde am ehesten verständlich, wenn man Mischung von isotopisch leichtem, chlorophyllreichem mit isotopisch schwerem, chlorophyllarmem Plankton annimmt. Gegen diese Möglichkeit sprechen aber andere Befunde (Kap.5.1 u. 9).

Der Chlorophyllgehalt von marinen Algen ist sehr variabel und hängt von verschiedenen Umweltfaktoren ab, u.a. vom Nährstoffangebot (einschließlich AGK) und der Lichtintensität (ROUND 1975). Da wohl nicht nur AGK- und O_2-Konzentration im Meerwasser mit dem $\delta^{13}C$ des AGK korreliert sind (KROOPNICK et al. 1972), kann theoretisch gesehen die Zumischung von isotopisch leichtem AGK und zusätzlichen Nährsalzen zum Oberflächenwasser durchaus eine verstärkte Chlorophyllproduktion des Plankton hervorgerufen haben (vgl. Kap.9). Aber auch Verschiebungen in der Tiefenlage der photischen Zone und damit der Lichteinstrahlung in diesen Bereich, bedingt durch die jeweilige Konfiguration der Wassersäule (insbesondere die Lage der O_2/H_2S-Grenze), mögen für die Chlorophyllkonzentration ausschlaggebend gewesen sein.

Hinsichtlich des Pr/Ph-Verhältnisses waren zwischen Bohrung 1002 (1,41) und 1005 (1,48) sowie zwischen den drei Faziesbereichen (A: 1,40, B: 1,51, C: 1,47) keine signifikanten Unterschiede festzustellen. Soweit das Pr/Ph-Verhältnis vom Redoxpotential im Sediment gesteuert wird, muß die Diagenese unter etwa gleichbleibenden Verhältnissen abgelaufen sein. Vergleichbare Pr/Ph-Werte (im Mittel 1,38) hat HUC (1976) für seine südliche geochemische Provinz des Pariser Beckens erhalten. Dagegen findet dieser Autor in der terrestrisch beeinflußten nördlichen Provinz mehr Phytan als Pristan (Pr/Ph durchschnittlich 0,74; die Phytan-Dominanz geht nicht mit einer Vorherrschaft geradzahliger n-Alkane einher). Ähnliches berichten BKB & VEBA (1977) für Schandelah. Der Grund für die Umkehrung des Pr/Ph-Verhältnisses ist unklar. Möglicherweise geht ein Großteil des Pristans direkt auf Zooplankton zurück, während marines und zusätzlich zugeführtes terrigenes Phytol hauptsächlich zu Phytan reduziert wurde.

FAZIT

Die Häufigkeitsverteilung der nichtflüchtigen n-Alkane weist ein Maximum bei n-C_{17}, gleich viel geradzahlige wie ungeradzahlige Homologe und nur ganz

geringe Mengen langkettiger Paraffine auf, wie es typisch für ausschließlich marines OM ist. Überraschenderweise existiert eine nahezu lineare Beziehung zwischen dem Gehalt an Pristan und Phytan und dem $\delta^{13}C$ des Bitumens. Die Veränderungen der Isoprenoidkonzentration gehen höchstwahrscheinlich auf umweltbedingte Schwankungen im Chlorophyllgehalt des Planktons zurück. Das Pr/Ph-Verhältnis dagegen variiert nur wenig um einen Wert von 1,46.

6.4 GAGAT

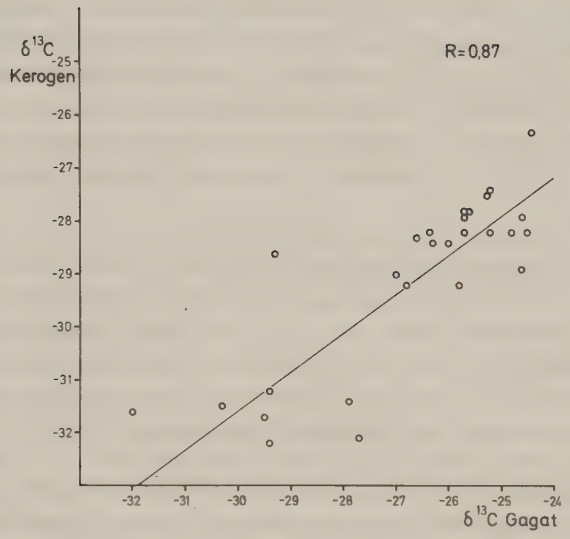
Die im Posidonienschiefer häufig anzutreffenden Treibholzreste liegen gewöhnlich in Gagat umgewandelt vor. Besonders größere Baumstämme sind gelegentlich verkieselt und dann im Gegensatz zu Gagat in unkompaktiertem Zustand erhalten. Sehr selten treten dagegen verkalkte, phosphatisierte, verkieste oder nur inkohlte Hölzer auf. Bei den meisten Gagatstücken dürfte es sich um Koniferenholz handeln. Während der Diagenese wurde es mit "bituminösen" Substanzen des umgebenden Sediments durchtränkt. Als Aufsiedler auf Treibholz findet man hauptsächlich *Inoceramus* (BROCKAMP 1944, WUNNENBERG 1950, EINSELE & MOSEBACH 1955, HELLER 1966, HALLAM 1967, GAD et al. 1969, TEICHMÜLLER & OTTENJANN 1977, FROELICHER 1979, SEILACHER 1982 u.a.).

Gagatkohle (Pechkohle, hard jet) ist ein schwarzes, ziemlich hartes und sprödes, makroskopisch meist homogenes Material mit scherbigem Bruch (Glasglanz). Es findet auch heute noch in der Schmuckerzeugung Verwendung.

$\delta^{13}C$-Analysen an Gagatstücken aus den Faziesabschnitten A, B u. C ergaben Werte zwischen -32,0 u. -24,4‰ (z.Vgl.: DEGENS 1969 gibt für jurassische und triassische Kohlen Werte nahe -24‰ an). Wie aus Abb.28 hervorgeht, variiert das $\delta^{13}C$ des Gagats im großen und ganzen parallel zu dem des sedimentorganischen Materials, wobei Gagat durchschnittlich 2,5‰ isotopisch schwerer ist als das Kerogen bzw. org.C (die Streuung der Meßpunkte dürfte wenigstens teilweise durch Interpolation der Nebengesteinswerte bedingt sein).

In seiner Elementarzusammensetzung weicht der untersuchte Gagat stark von Flözkohlen bzw. Vitriniten vergleichbaren Inkohlungsgrades ab, welche sich im van Krevelen-Diagramm etwa auf dem Inkohlungspfad von Kerogenen des Typs III bewegen (Abb.17, Kap.6.2.1). Vielmehr fällt Gagat in den für einige

Abb.28



Kohlenstoff-Isotopenzusammensetzung von Treibholz-Resten (Gagat) des süddeutschen Posidonienschiefers in Relation zum $\delta^{13}C$ von Kerogen oder org.C des Begleitgesteins (Nebengesteinswerte z.T. interpoliert).

Mazerale der Exinitgruppe (hauptsächlich Sporinit) typischen Bereich und nähert sich gleichzeitig den Ölschiefer-Kerogenen, wenn er auch nicht ganz so wasserstoffreich ist wie diese (zwei Proben mit herausfallend hohem O/C von 0.28 bzw. 0.38 und sehr niedrigem H/C von 0,86 bleiben hier außer Betracht, da sie bereits merklich verwittert waren). Als mittlere Zusammensetzung erhält man für Gagat (Aschengehalt im Durchschnitt 2,3%; zum org.S-Gehalt siehe Kap.2):

Gew.%	C	H	O	N	S
(aschenfrei)	78,1	7,3	9,4	1,4	3,8
Atomverhältnis		H/C	O/C	N/C	S/C
		1,12	0,09	0,015	0,018

Aus der EA ergibt sich, daß die Treibholzreste während der Diagenese große Mengen sedimentorganischen Materials aufgenommen haben müssen. Sie eignen sich daher nicht wie ursprünglich angenommen dazu, globale Veränderungen im $\delta^{13}C$ des atmosphärischen CO_2 nachzuweisen (vgl. Kap.9). Die "Imprägnierung" der Holzreste kann entweder frühdiagenetisch durch lipidreiche (d.h. wasserstoffreiche) marine Humussubstanzen oder spätdiagenetisch durch migrierendes Bitumen erfolgt sein.

Im Fall einer spätdiagenetischen Bitumen-Aufnahme sollten im Hinblick auf das H/C-Verhältnis des Bitumens von 1,50 rund 50 Gew.% des Gagats auf eingewandertes Bitumen zurückgehen. Angesichts des absolut gesehen relativ niedrigen Bitumengehalts der Schiefer und der geringen Polymerisationsneigung des Bitumens erscheint diese Möglichkeit eher unwahrscheinlich (nur ein sehr kleiner Teil des Gagats ist in organischen Lösungsmitteln löslich).

Für eine frühdiagenetische Einwanderung und Ausfällung von Humin- und Fulvosäuren aus dem umgebenden Sediment sprechen hingegen folgende Argumente: Sofern die Bildung des amorphen Kerogens über lösliche Zwischenstufen abgelaufen ist, müssen während der Frühdiagenese reichlich lipidreiche Humussubstanzen im Sediment vorhanden gewesen sein. Migration und Präzipitation von Humuskolloiden sind zumindest in Braunkohlenflözen wohlbekannte Erscheinungen (STACH et al. 1975).

Ferner stimmt der Deuteriumgehalt des Gagats mit durchschnittlich -115‰ (-117 bis -110‰, 4 Proben) mit dem des Kerogens (-111‰) überein, während das δD des Bitumens (-141‰) wesentlich niedriger liegt (vgl. Kap.6.2.5). Nach GAD et al. (1969) deuten auch die Schwermetallgehalte von Gagat aus dem Jet Rock auf Durchtränkung mit Humussubstanzen hin.

In die gleiche Richtung weisen kohlenpetrographische Analysen (FROELICHER 1979). Die Untersuchung von 4 Gagatproben durch H.W. HAGEMANN, Aachen erbrachte ferner entsprechend dem geringen Reifegrad des OM eine starke positive Alteration der Fluoreszenz-Intensität von im Mittel +50% (+22 bis +72%, vgl. Kap.6.2.3). Ein Vergleich mit den Ergebnissen der EA zeigt, daß die sehr unterschiedliche Fluoreszenz-Intensität nach 30 min Bestrahlung mit UV-Licht nicht vom "Imprägnierungsgrad" der Hölzer abhängt. Die Fluoreszenzfarbe des Gagats war gelb (Gagat eignet sich nicht zur Bestimmung des Inkohlungsgrades des OM, da sein Reflexionsvermögen durch die "Imprägnierung" herabgesetzt ist: TEICHMÜLLER & OTTENJANN 1977).

Der Vorgang der "Gagatisierung" besteht demnach anscheinend in einer intensiven Einwanderung und anschließenden Polymerisation bzw. Kondensation niedermolekularer,(kolloidaler?), lipidreicher Humussubstanzen, die als Vorläufer des amorphen Kerogens anzusehen sind. Aus der Position der Gagatproben im van Krevelen-Diagramm läßt sich unmittelbar ablesen, daß 70-80% des Gagats auf sedimentorganisches Material zurückzuführen sein dürften. Hierdurch erklärt sich auch die Korrelation von Gagat und Kerogen im $\delta^{13}C$.

Offenbleiben muß, warum Gagat fast immer mehr ^{13}C als das Kerogen enthält. Wenig plausibel scheint die Annahme, die 20-30% terrigenen Kohlenstoffs des Gagats seien 8-12‰ isotopisch schwerer als der marine Anteil. Möglicherweise war der Diageneseverlauf der aufgenommenen Humussubstanzen hinsichtlich des $\delta^{13}C$ ein etwas anderer als im Fall des amorphen Kerogens (Kap.6.2.4).

THORSTENSON (1970) hat berechnet, daß die Zersetzung von terrestrischem OM in Verbindung mit Sulfatreduktion eine deutliche Verringerung des pH-Werts und Untersättigung bezüglich $CaCO_3$ zur Folge haben sollte. Saures Milieu begünstigt die Ausfällung sowohl von Humussubstanzen als auch Kieselsäure (die Löslichkeit von SiO_2 ist oberhalb pH 8 stark pH-abhängig). Gagatisierung und Verkieselung als konkurrierende Fossilisationsprozesse wurden daher u.U. vom pH-Wert innerhalb der Holzreste gesteuert. Eventuell bestehen die im Posidonienschiefer vorkommenden Teuthoideen-Tintenbeutel ebenfalls in der Hauptsache aus sedimentorganischer Substanz.

FAZIT

70-80% von in Gagat umgewandelten Treibholzresten bestehen offenbar aus ursprünglich niedermolekularen, lipidreichen Humussubstanzen, die frühdiagenetisch aus dem umgebenden Sediment eingewandert sind. Diese dürften als Vorstufen des amorphen Kerogens reichlich im Sediment vorhanden gewesen sein. Das $\delta^{13}C$ des Gagats (-32,0 bis -24,4‰) korreliert daher mit dem des Kerogens. Jedoch eignet sich Gagat nicht zum Nachweis globaler $\delta^{13}C$-Variationen des atmosphärischen CO_2.

7 ZUR PETROGRAPHIE, SEDIMENTOLOGIE UND PALÄONTOLOGIE

HAUPT- UND SPURENELEMENTE

Bituminöse Schiefer (12 Proben), graue Mergel (5 Proben) und Tonsteine des Dogger alpha (2 Proben) der Bohrungen 1002 u. 1005 wurden routinemäßig mittels RFA auf die Hauptelemente und einige Spurenelemente hin untersucht (obwohl sich Analysen des Opalinustons auf nur 2 Proben beschränkten, sind zumindest die Werte für die Hauptelemente als einigermaßen repräsentativ anzusehen). Zwischen den verschiedenen Faziesbereichen des Posidonienschiefers waren, außer natürlich beim Calcium, keine wesentlichen Unterschiede zu verzeichnen. Als Mittelwerte, umgerechnet auf $K_2O+Na_2O+MgO+Al_2O_3+Fe_2O_3+SiO_2+TiO_2=100\%$ (Gesamteisen als Fe_2O_3) findet man (CaO, Glühverlust, Sr und Mn bezogen auf Gesamtgestein):

(%)	K_2O	Na_2O	MgO	Al_2O_3	Fe_2O_3	SiO_2	TiO_2	CaO	Glühverlust
Opalinuston	3,8	1,1	2,8	26,6	7,6	57,1	1,2	4,1	13,4
Graue Mergel	4,4	1,2	4,4	21,3	8,4	59,0	1,2	20,0	21,0
Bituminöse Schiefer	4,1	1,4	3,4	18,6	9,0	62,1	1,1	17,5	26,3

(ppm)	Sr	Mn	Rb	Zr	Ni	Cr
Opalinuston	656	1060	131	164	163	83
Graue Mergel	738	1078	152	211	124	93
Bituminöse Schiefer	980	515	133	354	149	82

Im einzelnen ist folgendes festzuhalten: Der SiO_2-Gehalt liegt in den Schiefern merklich höher, der Al_2O_3-Gehalt aber niedriger als im Opalinuston (und den grauen Mergeln). Dies kann z.T. durch einen etwas größeren Quarzanteil im Posidonienschiefer bedingt sein. Es muß aber auch Unterschiede in der Tonmineral-Zusammensetzung geben. Möglicherweise ist der Kaolinitanteil im Opalinuston höher als in den Schiefern. Hierfür sprechen m.E. die geringen Werte für K, Mg und Na in den Tonsteinen. Bei Ti bestehen keine Unterschiede. Der Glühverlust hängt hauptsächlich vom Karbonat-, OM-, Pyrit- und Feuchtigkeitsgehalt ab.

CaO korreliert selbstverständlich sehr stark mit dem Karbonatgehalt (R=0,96). Sofern Ca auch in nichtkarbonatischer Form vorkommt (z.B. als Apatit), macht dessen Anteil im Durchschnitt höchstens 0,5% CaO aus. Der Mg- und Fe-Gehalt nimmt mit steigendem Dolomitgehalt zu (Kap.5.1; nichtdolomitische graue Mergel: 3,9% MgO und 7,1% Fe_2O_3). Infolge des erheblichen Pyritanteils ist der Fe-Gehalt der Ölschiefer gegenüber den nichtbituminösen Gesteinen merklich erhöht (siehe unter Pyritgehalt; schwach bituminöse Schiefer ergaben um 7,8%, normal bituminöse Schiefer um 9,4% Fe_2O_3).

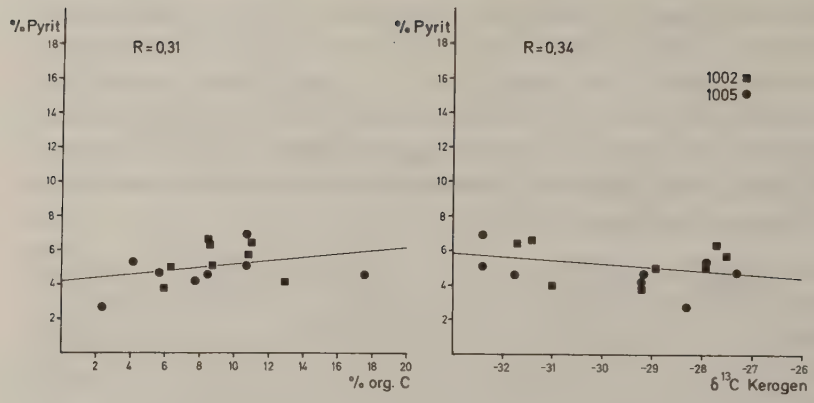
Beim Sr-Gehalt zeigten sich größere Schwankungen, doch sind die Daten aus analytischen Gründen nicht sehr zuverlässig (zumal nur vereinzelt Wiederholungsmessungen durchgeführt wurden). Im Vergleich zu den nichtbituminösen Gesteinen treten im Posidonienschiefer nur wenig höhere Werte auf. Eine Korrelation zwischen Sr und Ca war nicht festzustellen (anders: GAD et al. 1969). Nur ein kleiner Teil des Sr dürfte in Karbonaten gebunden sein.

Da Mn im reduzierenden Milieu in Lösung geht, ist sein Gehalt in den Schiefern durchschnittlich nur etwa halb so groß wie in den nichtbituminösen Gesteinen (für einen dolomitischen bituminösen Mergel des Profil Steingraben - Probe 106 - wurden 3600 ppm Mn gemessen; wahrscheinlich handelt es sich aber um ein Verwitterungsphänomen; z.Vgl. Schandelah: 405 ppm Mn). Eine Anreicherung von Rb, Ni und Cr in den Schiefern hat nicht stattgefunden (nach GAD et al. 1969 ist das Ni/Cr-Verhältnis in Yorkshire umgekehrt). Jedoch liegt der Zr-Gehalt deutlich höher, da Zr im Oberepsilon und höheren Mittelepsilon ein ausgeprägtes Maximum aufweist (bis 703 ppm Zr). Neben erhöhten S- und P-Gehalten kann man grundsätzlich eine gewisse, wenn auch im allgemeinen bescheidene Anreicherung von Ag,V,Mo,Ni,Co,Cu,Pb und Zn in den bituminösen Schiefern erwarten (GAD et al. 1969, BKB & VEBA 1977).

PYRITGEHALT

Der in den Ölschiefern fein verteilte Pyrit besteht aus Aggregaten von Kristalliten < 1 µm ("Himbeerpyrit", "Rogenpyrit") sowie etwas größeren Einzelkristallen. Abb.29 zeigt, daß der Pyritgehalt der Schiefer weder vom org.C-Gehalt noch vom $\delta^{13}C$ des OM abhängt (siehe auch Abb.18, Kap.6.2.1). Er beträgt im Durchschnitt 5.1 ± 1.1% (2,7-6,9%,1002:5,4%,1005:4,8%). Mit zunehmendem Pyritgehalt erhöht sich auch der Fe_2O_3-Gehalt (R=0,92, 7 Proben). Andere Bearbeiter haben meist zwischen 4 u. 8% Pyrit gefunden (EINSELE & MOSEBACH 1955, SCHMITZ in: v.GAERTNER et al. 1968, BKB & VEBA 1977), für Whitby erhielten GAD et al. (1969) als mittleren Wert 5,5%.

Abb.29



Pyritgehalt bituminöser Schiefer des Lias epsilon der Bohrungen 1002 und 1005 in Relation zum org.C-Gehalt und zum $\delta^{13}C$ des Kerogens.

Im Mittel liegt 68% des Fe als Pyrit vor (63-72%, 6 Proben). Ein Vergleich der Schiefer (9,4% Fe_2O_3) mit den dolomitfreien nichtbituminösen Gesteinen (7,3% Fe_2O_3) führt zu dem Schluß, daß ca. 22% des Gesamteisens der Schiefer oder rund ein Drittel des Pyrit-Fe zusätzlich (vermutlich aus dem Meerwasser) zugeführt worden sein dürften, der Rest des Pyrit-Fe stammt aus eisenhaltigen Mineralen des Sediments. Demnach sollte sich der größere Teil des Pyrits im Sediment und nicht etwa bereits in der Wassersäule gebildet haben (im Gegensatz zum hohen OM-Anteil der Schiefer beweist nur der Pyrit das Vorhandensein von H_2S im Porenwasser).

Die Pyritbildung beginnt normalerweise mit der Ausfällung von amorphem Eisensulfit oder Mackinawit ($FeS_{0,9}$) bzw. Pyrrhotit ($FeS_{1,1}$), welche sich anschließend mit elementarem Schwefel über Greigit (Fe_3S_4) zu Pyrit (FeS_2) umsetzen(SWEENEY & KAPLAN 1973). Mangel an Fe^{++}, $S^{=}$ bzw. HS^{-}, S^{o}, $SO_4^{=}$ und OM als Substrat der sulfatreduzierenden Bakterien kann die Reaktion zum Erliegen bringen. Da OM und $SO_4^{=}$ während der Frühdiagenese reichlich zur Fügung standen, Pyrit- und org.C-Gehalt nicht miteinander korrelieren und der Fe-Gehalt der Schiefer mit dem Pyritgehalt zunimmt, hat wahrscheinlich die Verfügbarkeit von Fe als limitierender Faktor bei der Pyritbildung gewirkt.

Die Rolle von Bakterien bei der Pyritbildung ist nicht abschließend geklärt. SCHNEIDERHÖHN 1923 (cit. nach SCHMITZ in: v.GAERTNER et al. 1968) nahm an, daß der Himbeertyrit vererzte Bakterien darstellt. Himbeerpyrit kann jedoch auf rein anorganischem Weg hergestellt werden (BERNER 1970, SWEENEY & KAPLAN 1973). Möglicherweise wirken aber Mikroorganismen, organische Koazervattröpfchen oder auch winzige Gasbläschen an der Entstehung der "Himbeer"-Aggregate auf die eine oder andere Weise mit. So vermuten DICKMAN & ARTUZ (1978), daß im Schwarzen Meer die absinkenden Zellen anaerober photosynthetischer Bakterien wegen ihres hohen S^{O}-Gehalts pyritisiert werden.

FEINSCHICHTUNG

Feinschichtung ist im schwäbischen Posidonienschiefer vor allem im Mittelepsilon deutlich ausgeprägt (unter den Kalkbänken sind vor allem der Untere und Obere Stein gut feingeschichtet). Die einzelnen Laminae haben sehr unterschiedliche Dicke (0,1 bis mehrere mm). Ob wie in Norddeutschland eine Rhythmik existiert, nach der dort jede 11. Schicht dicker sein soll, ist nicht bekannt (FESSER in: v.GAERTNER et al. 1968). HEMLEBEN et al. (1980) unterscheiden vier Feinschichtungstypen: Warvenschichtung (bestehend aus Coccolithen- und Schizosphaerellen-Lagen), Mollusken-Feinschill-Lagen, Contourite und Ton-Turbidite (daneben kommen auch "homogene" Tonmergel vor). Im Mittelepsilon überwiegt Warvenschichtung, ohne daß irgendwelche Unterschiede in der Ausbildung der Feinschichtung zwischen Fazies A u. B zu beobachten wären. Vergleichsweise weniger klar entwickelt sind Laminite im Oberepsilon (Fazies C), außerdem treten dort häufiger Feinschill-Lagen auf (nicht zu verwechseln mit den makroskopisch sichtbaren Posidonienschill-Lagen). ROSCHER (1983) ist es gelungen, im Posidonienschiefer charakteristische Laminationsmuster über Entfernungen von 125 km zu parallelisieren (Rottweil-Aalen).

BIOTURBATION

Aus dem Lias epsilon sind vor allem Fucoidenhorizonte vom Seegrasschiefer-Typ mit *Fucoides granulatus*, *Chondrites bollensis* und *Thalassinoides* (Spongeliomorpha)bekannt, die regelmäßig von bituminösen Schiefern in graue Mergel überleiten und Wiederbesiedlung des Meeresbodens durch Sedimentfresser und andere Endobionten nach Stagnationsperioden anzeigen. Daneben treten innerhalb des Posidonienschiefers weitere, bisher weitgehend

übersehene Bioturbationslagen auf, die gewöhnlich nur in vertikal geschrittenen Bohrkernen gut erkennbar sind und als "Schlierenhorizonte" bezeichnet werden könnten. Sie machen sich durch gestörte Feinschichtung, "Verwirbelung" des Sediments oder völlige Entschichtung und durch einen etwas helleren Farbton bemerkbar. "Echte" Fucoiden finden sich dagegen relativ selten.

ROSCHER (1983) hat die Verbreitung dieser "Schlierenhorizonte" genauer untersucht und festgestellt, daß sie teilweise über weite Entfernung durchhalten. Sie häufen sich im Bereich des $\delta^{13}C$-Maximums der Fazies B unter- und oberhalb des Oberen Steins. So kommen unter dem Oberen Stein in den Bohrungen 1001 u. 1006 jeweils ein Horizont und über den Oberen Stein in 1001 u. 1005 ebenfalls ein, in 1002, 1003 u. 1006 zwei Horizonte vor (vgl. Abb.26, Kap.6.3.4). Über Fucoidenfunde in diesem Profilabschnitt haben schon HAUFF (1921) und EINSELE & MOSEBACH (1955) berichtet. RIEGRAF (1980) hat in Südfrankreich Fucoiden im gleichen stratigraphischen Bereich gefunden. Ähnliche Bioturbationshorizonte beobachtet man gelegentlich auch im obersten Oberepsilon, ferner durchweg an der Basis des Mittelepsilon zwischen Hainzen und Koblenzer sowie innerhalb des Tafelfleins. Hingegen konnte bisher in keinem einzigen Fall Bioturbation im Bereich von Fazies A nachgewiesen werden (allerdings vermuten HEMLEBEN et al. 1980 außer für nichtgeschichtete Stinkkalkbänke auch für einzelne Feinschichtungslagen des Unteren Steins bioturbate Entschichtung).

Erzeugt haben vielleicht Nematoden (Aschelminthes) die "Schlierenhorizonte". Diese und einige verwandte Metazoengruppen (vor allem Turbellaria) können als einzige längere anaerobe Perioden mit H_2S-Konzentrationen von 20-30 mg/l überstehen (FENCHEL & RIEDL 1970, KÖLMEL 1977). Eine Reihenfolge zunehmender Intensität des Bodenlebens während des Lias epsilon könnte versuchsweise so aussehen: Wohlgeschichtete bituminöse Schiefer ohne autochthones Benthos - Epibenthos (Posidonienschille, Muschelpflaster), bioturbate Entschichtung (?) - "Schlierenhorizonte", autochthone Mikrofauna - Fucoidenhorizonte (Seegrasschiefer-Typ) - bioturbate graue Mergel.

BIOSTRATINOMIE

BRENNER (1976) gibt aufgrund einer Literaturdurchsicht einen Überblick über Anzahl und Erhaltungszustand horizontiert geborgener Ichthyosaurier-Skelette. Danach wurden von rund 300 Exemplaren über 60% allein im Bereich von Fazies A

gefunden. Der Rest stammt im wesentlichen aus dem Fleins und dem höheren Mittelepsilon (Fazies B). Die Hälfte aller Funde wurde im Unteren Schiefer gemacht. Auch die Erhaltung der Skelette ist BRENNER (1976) zufolge in Faziesabschnitt A ungleich besser als in den anderen Teilen des Profils. Ichthyosaurier mit "Hauterhaltung" (Zerfallsstufen 1 u. 2) bleiben fast ausschließlich auf Fazies A beschränkt (80% der Funde). In Fazies B scheinen solche Exemplare praktisch ganz zu fehlen, während in Fazies C (Oberepsilon) die Skelette in der Regel weitgehend zerfallen sind.

Eine weitere Beziehung besteht möglicherweise zwischen ^{13}C-Gehalt und den von BRENNER (in: BRENNER & SEILACHER 1978) aufgrund von Fossileinregelungen angenommenen schwachen Bodenströmungen. Nach BRENNER sollen im Raum Holzmaden während des unteren Mittelepsilon (Fleins bis Oberer Stein) Strömungen aus N vorgeherrscht haben, während des höheren Mittelepsilon und Oberepsilon dagegen Strömungen aus SSO. Es wäre denkbar, daß diese Richtungsumkehr mit dem Umschwung von Fazies A nach B zusammenfällt und eine generelle Umorientierung des gesamten Zirkulationssystems, verbunden mit Veränderungen des Sauerstoffgehalts der bodennahen Wasserschichten, anzeigt.

Zeitweilig stärkere Wasserbewegung, die gelegentlich sogar zu Erosion und Kondensation führte,ist vor allem für den Oberepsilon belegt. In der Gegend Göppingen-Weilheim dokumentieren sich zeitweise hohe Wasserturbulenz und bessere Durchlüftung der Wassersäule nach ROSCHER (1983) in der Faziesabfolge: Kloake (nach SW bis Nürtingen reichend) - Monotisbank - Belemnitenschlachtfeld - Inoceramenpflaster. Hingegen fehlen in Fazies A Anzeichen für Aufarbeitung so gut wie völlig (einzige Ausnahme: Trimeusel, vgl. Kap.8). Ähnliches gilt für Fazies B.

BELEMNITEN

Artenzahl und Häufigkeit von Belemniten lassen sich ebenfalls in Zusammenhang mit dem $\delta^{13}C$ bringen. Nach W. RIEGRAF (mündl. Mitteilung 1980) setzt allerdings bereits mit der ersten bituminösen Einschaltung in den Blaugrauen Mergeln eine Abnahme der Diversität ein. Bis in den Bereich des Fleins stellt *Passaloteuthis paxillosa* die bei weitem wichtigste Form dar. Im Fleins werden Belemniten seltener, um mit dem Beginn von Fazies A dicht über dem Fleins fast völlig zu verschwinden (vgl. Abb.30).

Abgesehen von wenigen Einzelfunden von *Acrocoelites raui* fehlen Belemniten im gesamten Faziesabschnitt A (die Angaben von HAUFF 1921 zur Verbreitung von Belemniten entsprechen nicht ganz den tatsächlichen Gegebenheiten). Dies haben eigene vergebliche Sammelversuche bestätigt (BRENNER in: BRENNER & SEILACHER 1978 mußte bei seinen Einregelungsmessungen im Bereich von Fazies A auf Saurierskelette und Muscheln ausweichen). Ähnliche Verhältnisse hat RIEGRAF in Südfrankreich vorgefunden (für Yorkshire fehlen bisher verläßliche Angaben). Bei Ammoniten ist ein vergleichbares Verhalten hingegen nicht festzustellen.

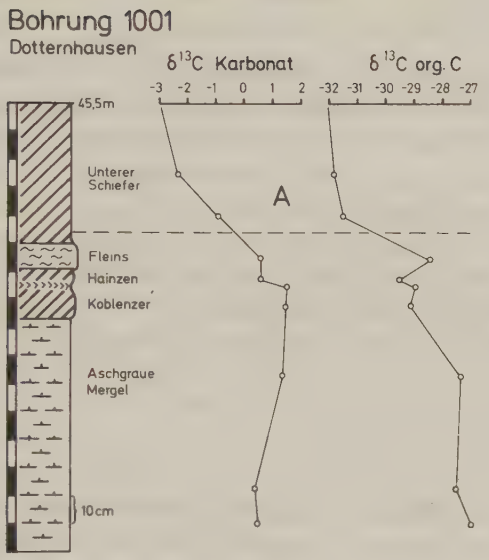
Erst zwischen Steinplatte und Oberem Stein (Fazies B) werden Belemniten wieder merklich häufiger. Über dem Oberen Stein tritt die Gattung *Youngibelus* hinzu. Mit dem Erscheinen von *Dactyloteuthis*- und weiterer *Acrocoelites*- Arten im Oberepsilon (Fazies C) vergrößern sich Artenzahl und Häufigkeit von Belemniten ganz beträchtlich. Möglicherweise waren Belemniten aus dem einen oder anderen Grund auf zumindest zeitweise sauerstoffhaltiges Tiefenwasser angewiesen.

BIVALVEN

Insbesondere der süddeutsche Posidonienschiefer ist gekennzeichnet durch das massenhafte Vorkommen von *Posidonia radiata* im Fleins sowie *Bositra buchi* (*Posidonia bronni*, var. *parva*), *Pseudomytiloides dubius* (*Inoceramus dubius*) und *Meleagrinella substriata* (*Pseudomonotis substriata*) im Oberepsilon (Posidonienschill-Lagen, *parva*-Platten, Inoceramenbank, Monotisbänke; Abb.7, 9,12, Kap.4). Im Mittelepsiolon sind Schille bzw. dichte Muschelpflaster sehr selten, nie treten sie im Bereich von Fazies A auf (das von HAUFF 1921 beschriebene Inoceramenlager unter dem Unteren Stein ist nur ganz lokal in der Umgebung von Holzmaden ausgebildet und beschränkt sich bezeichnenderweise auf ein Region, in der die Mächtigkeit von Fazies A stark reduziert ist - mündl. Mitteilung B. ROSCHER 1982). *Posidonia radiata* verschwindet immer, bevor Fazies A einsetzt (Abb.30). In Fazies A fehlen Posidonien völlig.

Nicht zuletzt wegen der z.T. erheblichen lateralen Ausdehnung der Schill-Lagen und des Auftretens von Muschelpflastern in Schwellenbereichen (ROSCHER 1983) erscheint eine Einschwemmung der Schalen eher unwahrscheinlich (eine dem Fleins entsprechende schillreiche Schicht trifft man sowohl in England

Abb.30



Isotopenzusammensetzung von Karbonat- und organischem Kohlenstoff im Übergang Aschgraue Mergel – Ölschiefer des Mittelepsilon. Einsetzen der Extremfazies A oberhalb des Fleins. Kurven nach oben in Richtung auf den nächsten Probenpunkt verlängert. 10 cm-Maßstab.

---

als auch in Südfrankreich an: HALLAM 1967, RIEGRAF 1980). Mit KAUFFMAN (1978) kann man die Schille und Pflaster bildenden Muscheln wohl zum autochthonen Epibenthos rechnen.

Für die in Fazies A verstreut auftretenden Inoceramen dürfte dagegen im Hinblick auf die gegebene Interpretation der geochemischen Daten (Kap.9) nur eine pseudoplanktonische Lebensweise, angeheftet an Treibholz oder Tang, in Frage zu kommen (ähnliches gilt für die winzige Schnecke *Coelodiscus*, die z.B. in Geoden aus dem Unteren Schiefer vorkommt). Auch andere mit Byssus festgewachsene oder inkrustierende Muscheln wie *Gervillia*, *Ostrea*, *Exogyra* u.a. haben als Aufsiedler auf Treibholz oder Ammoniten gelebt (SEILACHER 1982). Die seltenen Funde grabender Muscheln wurden offensichtlich alle im Bereich von Fazies B oder C gemacht.

MIKROFAUNA

ROSCHER (1983) hat bei seinen Untersuchungen kalkiger Mikrofossilien des oberen Lias mehrfach eine einigermaßen artenreiche, höchstwahrscheinlich autochthone Fauna mit benthonischen Foraminiferen (*Planularia, Lenticulina, Dentalina, Frondicularia* u.a.) und Ostracoden (*Kraussella, Clitrocytheridea* u.a.) im Bereich von Fazies B entdeckt. Zu den Fundorten zählen in Württemberg Jebenhausen b. Göppingen und Bohrung 1006 sowie Aufkirchen (Mittelfranken) und Jouy aux Arches (Lothringen). Auch FISCHER (1961) und RIEGRAF (1980) haben in Württemberg bzw. Südfrankreich Mikrofossilien in diesem Abschnitt gefunden. Vergleichbare Faunen sind aus Fazies A hingegen nicht bekannt.

MIKROFLORA

Die Palynomorphen des oberen Lias hat WILLE (1980) eingehend bearbeitet und sowohl bei Algen als auch bei Pollen gravierende Unterschiede zwischen den Faziesbereichen A,B u. C hinsichtlich Diversität der Flora und Häufigkeit einzelner Arten festgestellt. Ähnliche Verschiebungen in der Zusammensetzung der Mikroflora treten auch im Toarcium von Yorkshire auf.

WILLE (1980) zufolge verhält sich insbesondere die Artenzahl der Dinoflagellaten offenbar reziprok zum "Euxinitätsgrad". Beträgt sie im Tafelfleins noch 7 und im Koblenzer 9, so verringert sie sich im Fleins auf 4 und im Unteren Schiefer (Fazies A) auf nur 2. Erst in Fazies B erhöht sich die Diversität allmählich wieder und erreicht über dem Oberen Stein 10 Arten. In diesem Teil des Profils finden sich sogar Formen, die sonst nur in den grauen Mergeln vorkommen. In Fazies C ist die Mikroflora ebenfalls verhältnismäßig artenreich und sehr gleichförmig zusammengesetzt, unterscheidet sich aber von derjenigen in Fazies B.

Auch die im Fleins und in Fazies B und C häufigen Tasmaniten werden in Fazies A selten bis sehr selten. Für die anderen Prasinophyceen (Cymatiosphaera und Leisphaeridia) gilt ähnliches. Acritarchen gehen auf wenige *Micrhystridium*-Arten zurück. Der im Posidonienschiefer häufigste Pollen, *Inaperturopollenites orbiculatus*, ein Nadelbaum-Pollen, wird in Fazies A zum beherrschenden Element der Mikroflora und kann bis zu 99% aller Palynomorphen ausmachen (überraschenderweise sind andere Pollenkörner dagegen selten).

Anders als etwa Coccolithophoriden, die sich während ihres gesamten Lebenszyklus im sauerstoffreichen oberflächennahen Wasser aufhalten, durchlaufen Dinoflagellaten ein Cystenstadium am Meeresboden. Hierin könnte nach WILLE (1980) der Grund für ihre Faziesabhängigkeit bestehen. Ein ähnlicher "Bodenbezug" mag vielleicht auch bei Prasinophyceen und einigen der anderen planktonischen Algen bestanden haben.

FAZIT

Die Ölschiefer unterscheiden sich von den nichtbituminösen Gesteinen durch höheren SiO_2- und geringeren Al_2O_3-Gehalt. Mit zunehmendem Pyrit- und Dolomitanteil steigt der Fe-Gehalt der Schiefer bzw. Mergel an. Sr,Rb,Ni und Cr sind in den Schiefern nicht angereichert, Zr weist ein deutliches Maximum im höheren Epsilon auf. Der Mn-Gehalt liegt im Durchschnitt niedriger als in den nichtbituminösen Gesteinen. Unabhängig vom org.C-Gehalt und vom $\delta^{13}C$ des OM schwankt der Pyritgehalt der Schiefer um 5,1%. Zwei Drittel des Gesamteisens ist in Pyrit gebunden, ein Drittel des Pyrit-Fe dürfte zusätzlich aus dem Meerwasser zugeführt worden sein.

Ausgeprägte Feinschichtung, hauptsächlich Warvenschichtung, tritt sowohl in Fazies A als auch in Fazies B auf. Bioturbation in Form von "Schlierenhorizonten" kommt dagegen vorzugsweise in Fazies B, nie jedoch in Fazies A vor. Die in Fazies A anscheinend besonders häufigen Ichthyosaurier-Skelette sind ungleich besser erhalten als Exemplare aus anderen Teilen des Profils. Anzeichen für zeitweilig stärkere Bodenströmungen, wie sie im Oberepsilon zu finden sind, fehlen in Fazies A so gut wie ganz.

Belemniten fallen in Fazies A fast vollständig aus und entfalten sich erst wieder in Fazies B und C. Autochthones(?) Epibenthos in Form von Schill-Lagen und Muschelpflastern beschränkt sich im wesentlichen auf Fazies C sowie das Liegende von Fazies A (Fleins). Fazies B zeichnet sich durch höchstwahrscheinlich autochthone Mikrofauna aus. Die Mikroflora ist in Fazies A (im Gegensatz zu Fazies B u. C) außerordentlich einseitig und besteht zum größten Teil aus einem einzigen Pollen.

8 PROFILERLÄUTERUNGEN

KERNBOHRUNGEN 1001-1006 (Abb.7-9,12)

Zwischen den einzelnen Profilen bestehen nur geringe Unterschiede. Von den Stinkkalkbänken sind Unterer und Oberer Stein in allen Bohrungen vorhanden (in 1005 wurden bituminöse Kalke allerdings nicht geprobt). Die Steinplatte (früher: Gelbe Platte) kommt nur in 1001-1003 vor, in 1005 treten an ihrer Stelle 2 Kalkbänke auf. Der unteren Schlackenbank von 1003 dürfte die obere Schlackenbank von 1001 entsprechen (HAUFF 1921 bezog den Begriff "Schlacken" ursprünglich auch auf Bänke in "Kloakenfazies"). Auf jeden Fall aber ist die einzige Schlackenbank von 1002 mit der unteren Schlackenbank von 1001 identisch (EINSELE & MOSEBACH 1955, ROSCHER 1983).

Es fällt auf, daß der isotopisch schwere Bereich (Fazies B) nordöstlich von 1002 (1003-1006) eine wesentlich geringere Mächtigkeit besitzt als in 1001 u. 1002 und zumindest in 1005 u. 1006 offenbar mit der Kloake abschließt (bei der Kloake handelt es sich um eine Anreicherung von chitinösen Resten wie Fankhäkchen von Belemnoideen und Fischschuppen sowie Belemniten und Schalenmaterial; in 1005 u. 1006 liegt sie 75 bzw. 60 cm über dem Oberen Stein). Wie sich auch aus stratigraphischen Überlegungen (ROSCHER 1983) ergibt, repräsentiert die Kloake als Aufarbeitungs- und Kondensationshorizont allem Anschein nach eine merkliche Schichtlücke (obwohl in 1003 keine Kloake mehr ausgebildet ist, dürfte auch hier eine Schichtlücke existieren). Soweit keine Kloake als Grenze Mittel-/Oberepsilon vorkommt, sollte man Oberepsilon sinnvollerweise mit Fazies C beginnen lassen (in 1001 u. 1002 wenig unterhalb der Schlackenbänke, in 1003 nicht weit oberhalb des Oberen Steins).

Auch die Epsilon/Zeta-Grenze stellt eine erosive Schichtlücke dar, die sowohl Oberepsilon als auch Unterzeta betreffen kann. Infolge Abtragung fehlen daher in der Gegend von Nürtingen-Holzmaden (1005) und östlich Göppingen die für den Oberepsilon charakteristischen Posidonienschill-Lagen (ROSCHER 1983). Dafür ist dort Unterzeta vorhanden, und zwar in 1005 ca. 3 m Variabilismergel mit bituminösen Einschaltungen und in 1006 ca. 1,5 m Pecten contrarius-Mergel (mündl. Mitteilung B. ROSCHER 1982). Für das $\delta^{13}C$ der KF ergaben sich im Oberepsilon von 1005 ausnahmsweise etwas höhere Werte als bei den anderen Bohrungen. Tonmergel-Lagen mit viel feinem Bruchschill wurden nur im Opalinuston von 1001 angetroffen. Anzumerken ist noch, daß in 1001 Kiste 36 (Kern 14) verkehrt herum liegt (Abb.12).

STEINBRUCH MÖSSINGEN (Tab.8)

Geprobt wurde ein Bioturbationshorizont mit weitständigen Fucoiden 30 cm über dem Oberen Stein (Fazies B) und dessen Hangendes und Liegendes (vgl. KOSPERT 1977).

AUFKIRCHEN (Tab.8)

Dieses Profil ist im Bereich der Riesschwelle gelegen. Die Mächtigkeit des Mittelepsilon beträgt lediglich ca. 0,5 m, Oberepsilon war nur teilweise aufgeschlossen. Bei den drei Kalkbänken des Mittelepsilon handelt es sich sehr wahrscheinlich um Unteren Stein, Steinplatte und Oberen Stein. Der Aufschluß ist jetzt nicht mehr zugänglich, da es sich um eine 1978 im Ausbau befindliche Jauchegrube handelte.

STEINGRABEN (Abb.10)

In Franken liegt Lias epsilon über einer Schicht mit zahlreichen Toneisensteingeoden (Ockerlage) direkt auf Amaltheenton. Das weniger als 1 m mächtige Profil Steingraben gehört zum Altdorfer Hochgebiet und umfaßt hauptsächlich *tenuicostatum*- und *falcifer*-Zone (nur der Altdorfer Marmor ist in die *bifrons*-Zone zu stellen: URLICHS 1971). Fazies A beschränkt sich auf einen wenige cm schmalen Bereich über den Siemensiknollen und schließt mit einem Aufarbeitungshorizont ab (die $\delta^{13}C$-Kurve des Bitumens enthält keine Werte aus diesem Abschnitt). Ein ähnlicher Horizont tritt unterhalb des Altdorfer Marmor auf und könnte mit der Kloake identisch sein. Die auch im Profil Trimeusel vorhandenen Aufarbeitungshorizonte sind reich an Schill, Belemniten und Gagat und führen Quarzkörner und Phophoritgerölle. Stratigraphisch gesehen sind die Siemensiknollen des Steingraben im Gegensatz zu denen des Profils Trimeusel ins Liegende von Fazies A zu stellen. Es wäre jedoch denkbar, daß beide dennoch gleichzeitig (diagenetisch) gebildet wurden.

KRICKELSDORF (Tab.8)

Lias epsilon liegt hier mit einer Mächtigkeit von ca. 8 m direkt auf Lias gamma. Aufgeschlossen war nur der untere Teil des Profils (Fazies A und Liegendes). Mehrere dünne Lagen aus grauem, kalkfreiem Lehm in den Schiefern mit nur 0,2% org.C und 4‰ höherem $\delta^{13}C$ des OM erwiesen sich als reine Verwitterungsbildungen.

TRIMEUSEL (Abb.9)

Es handelt sich um den am weitesten nördlich gelegenen Aufschluß im süddeutschen Posidonienschiefer. Fazies A beginnt mit einem Aufarbeitungshorizont, der einerseits isotopisch leichtes OM und andererseits typische Fleins-Fauna enthält (mündl. Mitteilung B. ROSCHER 1982). Ebenso wie in anderen Profilen (1001-1006, Steingraben, Mende) stehen im Liegenden von Fazies A bituminöse Schiefer mit "normalem" $\delta^{13}C$ an. Die Siemensiknollen sind evtl. mit der Geodenlage des Unteren Schiefers identisch. Von den $\delta^{13}C$-Werten her besteht Fazies B im wesentlichen nur aus einem Aufarbeitungshorizont (=Kloake?) über der Höckerbank (Steinplatte??), was mit der Biostratigraphie in Einklang zu bringen wäre (ROSCHER 1983). Hohes $\delta^{13}C$ besitzt noch die Dunkle Bank, deren OM jedoch vorzugsweise terrestrischer Herkunft sein könnte. Unterzeta ist durch bituminöse, dunkle Mergel vertreten.

WHITBY (Abb.11)

Das Profil setzt sich aus der Jet Rock Series (Jet Rock u. Bituminous Shales u. Ovatum Band) und der Alum Shale Series (Hard, Main Alum u. Cement Shales) zusammen und umfaßt im wesentlichen *falcifer*-Zone (*elegantulum*- bis *falcifer*-Subzone) und *bifrons*-Zone (*commune*- bis *crassum*-Subzone). Nur die Jet Rock Shales (Fazies A) bestehen aus deutlich feingeschichteten, OM-reichen Tonmergeln, während die Bituminous Shales in der Regel Tonsteine mit verhältnismäßig bescheidenem org.C-Gehalt sind. Die nur wenig org.C-ärmeren, "nichtbituminösen" Tonsteine der Alum Shale Series unterscheiden sich zumindest im Handstück kaum von den Bituminous Shales. MORRIS (1979) differenziert aufgrund sedimentologischer und paläontologischer Kriterien zwischen "bituminous shale" (Jet Rock u. Bituminous Shales) und "restricted shale" (Hard u. Main Alum Shales). Die konkretionären Whalestones (*exaratum*-Subzone) sind sehr wahrscheinlich mit dem Unteren Stein identisch, allerdings ist ihre Entstehungsgeschichte weit komplexer (HALLAM 1967).

MENDE (Abb.11)

Die $\delta^{13}C$-Kurve wurde aus zwei Profilen zusammengesetzt, da einerseits das Profil von St. Étienne-du-Valdonnez im höheren Unter-Toarcium abbricht und andererseits am Truc de Balduc das tiefere Unter-Toarcium nur ganz geringmächtig entwickelt ist. Den konkretionären Kalken der *elegantulum*-

Subzone dürfte die Geoden-Lage im Unteren Schiefer und der einzigen mächtigen Kalkbank in der *elegans*-Subzone der Obere Stein entsprechen.

ST. NICOLAS

An der Côte Vendée besteht das Toarcium aus einer Wechselfolge grauer Mergel und heller Kalke (Mächtigkeit ca. 12 m). Die untersuchten Proben gehören hauptsächlich in die *tenuicostatum*-Zone. Ob sie bis in den Fazies A gleichzusetzenden Abschnitt reichen, ist unklar (mündl. Mitteilung B. ROSCHER 1981).

JOUY AUX ARCHES (Tab.8)

Proben aus Faziesbereich A standen aus diesem Profil leider nicht zur Verfügung. Die bituminöse Einschaltung kann man wahrscheinlich dem Tafelfleins gleichsetzen. Organisch-chemische und kohlenpetrographische Untersuchungen der Schiefer haben verschiedene französische Bearbeiter veröffentlicht (vgl. Kap.1).

GIPF (Tab.8)

Der Aufschluß befindet sich im Schweizer Tafeljura. Wegen der Lage im Bereich des Südschwarzwald-Hochgebiets bzw. randlich des Alemannischen Landes beträgt die Mächtigkeit des Unter-Toarcium nur ca. 1,5 m.

9 DISKUSSION

Eine Zusammenfassung des vorhergehenden ergibt folgende charakteristische Merkmale für die drei Faziesbereiche des Posidonienschiefers:

FAZIES A

Ungewöhnlich niedriges $\delta^{13}C$ von KF und OM der Schiefer, hoher Isoprenoidgehalt, in Süddeutschland höchster org.C- und geringster Karbonatgehalt, bevorzugtes Auftreten konkretionärer Kalke und frühdiagenetischer Kalkgeoden, häufig ausgeprägte Feinschichtung, Fehlen von Bioturbation, autochthoner Mikrofauna, Schill-Lagen und Muschelpflastern, vorzügliche Erhaltung von Ichthyosauriern, Belemniten extrem selten, äußerst einseitige Mikroflora, sehr wenig terrigener organischer Detritus, kaum Anzeichen für Erosion.

FAZIES B

Maximales $\delta^{13}C$ von KF und OM, geringer Isoprenoidgehalt, oft deutliche Feinschichtung, mehrere Bioturbationshorizonte, höchstwahrscheinlich autochthone Mikrofauna, Schille sehr selten, Ichthyosaurier vergleichsweise schlechter erhalten, Belemniten wieder häufiger, zunehmende Diversität der Mikroflora, wieder mehr terrigener organischer Detritus, kaum Erosion, Richtungsumkehr der vorherrschenden Bodenströmungen zu Beginn von B(?).

FAZIES C

Mittlere $\delta^{13}C$-Werte, mittlerer Isoprenoidgehalt, z.T. mehr Feinschill in der KF, Feinschichtung undeutlich oder fehlend, Bioturbation und Mikrofauna selten oder fehlend, häufig Schill-Lagen und Muschelpflaster, Ichthyosaurier meist zerfallen, arten- und individuenreiche Belemnitenfauna, Mikroflora normaler Diversität, Anteil an terrigenem organischem Detritus ähnlich wie in B, öfters Erosion und Kondensation.

Im folgenden wird versucht, eine Erklärung für die drastischen $\delta^{13}C$-Variationen innerhalb des Posidonienschiefers zu finden. Ferner werden die

sich ergebenden Konsequenzen für Ablagerungsbedingungen und Herkunft des OM diskutiert sowie abschließend einige Vorschläge für künftige Arbeiten gemacht.

I URSACHE DER $\delta^{13}C$-VARIATIONEN

Nachdem die parallelen $\delta^{13}C$-Variationen von KF und OM der Schiefer zweifelsfrei synsedimentärer Art, aber trotzdem offensichtlich nicht durch unterschiedliche Herkunft bzw. Zusammensetzung des Materials bedingt sind, können sie prinzipiell nur auf dreierlei Weise zustande gekommen sein, und zwar durch:

a) Weltweite Fluktuationen im $\delta^{13}C$ des atmosphärischen CO_2 und des AGK der Hydrosphäre (Globaleffekt, "age-effect")

b) Lokale $\delta^{13}C$-Variationen des marinen AGK (Umwelteffekt)

c) Verschiebungen im $\delta^{13}C$ des im Cytoplasma des kalkigen Phytoplanktons vorhandenen AGK (Bioeffekt).

GLOBALEFFEKT

Weltweite $\delta^{13}C$-Fluktuationen des CO_2+AGK-Pools scheiden aus drei Gründen mit größter Wahrscheinlichkeit aus:

a) Ausmaß und Dauer der $\delta^{13}C$-Variationen erfordern unrealistische Annahmen hinsichtlich der Zufuhr riesiger CO_2-Mengen mit niedrigem ^{13}C-Gehalt

b) Ein ursächlicher Zusammenhang zwischen einer derartigen CO_2-Zufuhr und dem Eintritt anaerober Verhältnisse zu Beginn des Toarcium kann nicht existieren

c) Die mit dem wechselnden $\delta^{13}C$ einhergehenden Veränderungen von Fauna und Flora und anderer sedimentologisch-petrographischer Charakteristika wären nur schwer zu verstehen.

Die Atmosphäre enthält gegenwärtig ca. $0{,}7 \cdot 10^{12}$t Kohlenstoff als CO_2, die Ozeane im Bereich der durchmischten Schicht oberhalb der Thermoklinen ca. $0{,}6 \cdot 10^{12}$t C und im Tiefenwasser ca. $38{,}0 \cdot 10^{12}$t C als AGK (nach einer Zusammenstellung von WOODWELL 1978). Gespeist wird dieses globale CO_2+AGK-Reservoir durch Entgasung von Kruste und oberem Erdmantel und durch

Verwitterung von Gesteinen. Der so zugeführte Kohlenstoff besitzt ein weitgehend konstantes $\delta^{13}C$ in der Gegend von -6‰ (die mittlere Verweildauer des Kohlenstoffs in Atmosphäre und Hydrosphäre beträgt ungefähr 10^5 J.: BROECKER 1973). Langfristig gesehen (10^5-10^6 J.) hängt das $\delta^{13}C$ des CO_2+AGK-Pools daher praktisch ausschließlich davon ab, in welchem Mengenverhältnis Kohlenstoff in Form von Karbonaten ($\delta^{13}C$ um 0‰) einerseits und OM ($\delta^{13}C$ um -25‰) andererseits dem Reservoir entzogen und in Sedimenten fixiert wird (bei gegebener Reservoirgröße und gegebenem $\delta^{13}C$ der Karbonate und des OM). Hohe organische Produktion, durch die das Unter-Toarcium gekennzeichnet ist, sollte zu einer gewissen ^{13}C-Zunahme im CO_2 und AKG führen (und nicht wie zu beobachten zu einer ^{13}C-Abnahme in Fazies A).

Kurzfristig können Veränderungen der Reservoirgröße vorübergehend geringe $\delta^{13}C$-Fluktuationen erzeugen, die hier aber außer Betracht bleiben können. Eine zeitweise Verschiebung des $\delta^{13}C$ des gesamten CO_2+AGK-Pools um 4-6‰ zu niedrigeren Werten ist nur durch rasche Zufuhr gewaltiger Mengen von isotopisch leichtem CO_2 aus der Oxidation von OM vorstellbar (die Ablagerungsdauer von Fazies A dürfte in der Größenordnung von 10^5-10^6 J. gelegen haben). Selbst ein außergewöhnliches Geschehen, etwa im Stil des "mottled zone"-Ereignisses (KOLODNY & GROSS 1974), kann wohl kaum die entsprechende CO_2-Menge geliefert haben. Dies gilt auch für die möglichen Auswirkungen einer Umpolung des Erdmagnetfeldes auf terrestrische Vegetation und marine Organismen (tatsächlich ist nach VAN HINTE 1976 im Toarcium eine zeitweise Umkehr der Feldrichtung eingetreten: Cotswold-Zone).

Eine ganze Reihe von Bearbeitern hat Argumente für weltweite $\delta^{13}C$-Fluktuationen im Verlauf der Erdgeschichte gesammelt (JEFFREY et al. 1955, BAERTSCHI 1957, COMPSTON 1960, SILVERMAN 1962, WEBER 1967, TAPPAN 1968, JACKSON 1975, WELTE et al. 1975b, VEIZER & HOEFS 1976). Obwohl derartige Fluktuationen in geringem Ausmaß durchaus wahrscheinlich sind, bieten auch neuere Veröffentlichungen keine wirklich überzeugenden Beweise hierfür (SCHOLLE & ARTHUR 1976,1980, FISCHER & ARTHUR 1977, BRENNEKE 1978).

Beispielsweise hat nach FISCHER & ARTHUR (1977) die $\delta^{13}C$-Kurve für marines OM ein Minimum an der Eozän/Oligozän-Grenze, während das zugehörige Minimum für kalkiges Plankton im höheren Oligozän auftritt (außerdem sind die $\delta^{13}C$-Variationen des OM mehr als doppelt so groß wie des Karbonats). Die Arbeit von SCHOLLE & ARTHUR (1980) basiert ausschließlich auf $\delta^{13}C$-Werten von Karbonaten. Ein von WELTE et al. (1975b) vermuteter starker

^{13}C-Anstieg im Zuge der Evolution höherer Pflanzen während Devon und Karbon läßt sich nicht mit den von KEITH & WEBER (1964) und DEGENS (1969) gesammelten Daten in Einklang bringen (allerdings nehmen VEIZER et al. 1980 an, daß das $\delta^{13}C$ vom frühen Paläozoikum bis ins Perm um 2,5‰ zugenommen und seither wieder um 1,5‰ abgenommen hat). Alle bisher publizierten (globalen?) $\delta^{13}C$-Variationen haben sich wesentlich langsamer als die im Unter-Toarcium vollzogen und sind zudem meist von geringerer Amplitude gewesen (eine ähnlich genaue Parallelität von KF und OM wurde ohnehin noch nie gefunden).

Um atmosphärisches CO_2 und marinen AGK (gegenwärtig insgesamt $39{,}3 \cdot 10^{12}$t C) im $\delta^{13}C$ um nur 1‰ zu verändern, wäre eine Kohlenstoffmenge von wenigstens $1{,}6 \cdot 10^{12}$t aus der Oxidation organischer Substanz erforderlich ($\delta^{13}C$ des CO_2+AGK-Reservoirs: +1‰, $\delta^{13}C$ des OM: -25‰). Unberücksichtigt geblieben ist bei dieser Rechnung noch die entgegengesetzt wirkende Auflösung mariner Karbonate als Folge der Freisetzung von CO_2. Auch wurde außer acht gelassen, daß das CO_2+AGK-Reservoir nicht isoliert gesehen werden kann, da es im Rahmen des "kleinen" Kohlenstoff-Kreislaufs in raschem Austausch mit der Biomasse ($0{,}8 \cdot 10^{12}$t C) und einem Teil des terrestrischen und marinen Humus (zus. $2\text{-}6 \cdot 10^{12}$t C) steht und daher die für eine Verschiebung des $\delta^{13}C$ um 1‰ notwendige CO_2-Menge in Wirklichkeit den oben genannten Wert noch um einiges übersteigt. Jedenfalls müßte für eine Abnahme des $\delta^{13}C$ um nur 4‰ mehr leichter Kohlenstoff zugeführt werden, als die Unter-Toarcium-Ölschiefer insgesamt ursprünglich enthalten haben dürften. Eine grobe Schätzung der OM-Menge der Ölschiefer ergibt nämlich nur $4{,}4 \cdot 10^{12}$t org.C ($1 \cdot 10^6$ km^2, 20 m Flözmächtigkeit, 10% org.C).

Weit weniger "oxidierter" Kohlenstoff würde benötigt, um lediglich atmosphärisches CO_2 und den AGK des Oberflächenwassers der Ozeane (oberhalb der Thermoklinen) isotopisch spürbar zu beeinflussen (beide Reservoire stehen in intensivem Isotopenaustausch). Nach STUIVER (1978) hat sich das $\delta^{13}C$ der Atmosphäre zwischen 1850 und 1950 infolge Rodung von Wäldern und Verbrauch fossiler Brennstoffe um etwa 1‰ verringert, wobei insgesamt ca. $0{,}18 \cdot 10^{12}$t C freigesetzt wurden (die Hälfte davon hat sich in dieser Zeit den Ozeanen zugemischt). Für eine Verschiebung um 4-6‰ sollten daher mindestens $0{,}7\text{-}1{,}1 \cdot 10^{12}$t C erforderlich sein (eine Menge, die immer noch der gesamten heutigen Biomasse gleichkommt). Ein temporäres Ungleichgewicht zwischen Oberflächen- und Tiefenwasser kann jedoch nur kurze Zeit bestehen bleiben, da es durch die ozeanische Zirkulation innerhalb von vielleicht 10^3 J. wieder beseitigt wird. Dagegen hat die Ablagerung von Faziesabschnitt A sicherlich weit länger gedauert.

Weiterhin kann keine ursächliche Beziehung zwischen einer weltweiten CO_2-Freisetzung und der beginnenden Ölschiefer-Sedimentation bestehen, da sich in allen Profilen das $\delta^{13}C$ erst einige Zeit nach dem Einsetzen der bituminösen Fazies verringert (die geringe ^{13}C-Abnahme beim OM im Übergang graue Mergel/Ölschiefer hat andere Gründe; vgl. Kap.6.2.4). Die immerhin denkbare Ereigniskette: "CO_2-Freisetzung → durch Sekundäreffekte vermehrtes Planktonwachstum → Stagnation des Tiefenwassers durch erhöhte Sauerstoffzehrung → Fixierung von OM in bituminösen Sedimenten → Verringerung des CO_2+AGK-Reservoirs bei gleichzeitiger ^{13}C-Zunahme → Rückkehr zu "normalen" Bedingungen" läßt sich daher mit Sicherheit ausschließen.

Ferner wären die mit den $\delta^{13}C$-Variationen einhergehenden Veränderungen von Fauna und Flora und der Fossilerhaltung schwerlich mit Schwankungen der CO_2- bzw. AGK-Konzentration in Einklang zu bringen (Kap.7). Beispielsweise bliebe unerklärlich, warum nur die Mikroflora und nicht die Nannoflora auf einen AGK-Anstieg reagiert. Auch geben die Proben des Profils St. Nicolas keinen Hinweis auf globale $\delta^{13}C$-Variationen (Kap.8). In Gagat umgewandelte Treibholzreste eignen sich allerdings nicht, wie zunächst angenommen, für den Nachweis globaler $\delta^{13}C$-Variationen.

BIOEFFEKT

Schwieriger ist es, einen biologisch bedingten Isotopieeffekt als Ursache der $\delta^{13}C$-Variationen auszuschließen. Dennoch sprechen einige gute Gründe gegen eine solche Möglichkeit. Zunächst kann folgendes festgehalten werden:

Die lineare Korrelation im $\delta^{13}C$ zwischen KF und OM ist dem ersten Anschein nach am leichtesten als "Mischung" isotopisch leichter mit isotopisch schweren Organismenresten zu deuten (vgl. auch Kap.6.3.4). Dem steht entgegen, daß in Fazies A und B offenbar immer die gleichen Organismen den Hauptteil des Materials geliefert haben (Linearität ergäbe sich im übrigen auch nur bei gleichbleibendem Mengenverhältnis von KF und OM). Im Fall unterschiedlicher Organismengruppen würde man zudem nicht gleichgroße KF/OM-Fraktionierungsfaktoren erwarten (ähnliches gilt für die δD-Werte). Außerdem müßten KF und OM dann jeweils auf die gleichen Organismen, d.h. das kalkige Nannoplankton zurückgehen, was möglicherweise nicht zutrifft (siehe unter III).

Das niedrige $\delta^{13}C$ in Fazies A kann ferner nicht durch isotopisch extrem leichte akzessorische Bestandteile hervorgerufen sein. Selbst wenn man einen 20% kleineren ^{13}C-Gehalt des isotopisch aberranten Materials annimmt, müßte sein Anteil in KF und organischer Substanz immer noch mehr als 20% ausmachen. Die $\delta^{13}C$-Variationen dürften also alle KF- und OM-liefernden Organismengruppen gleichermaßen betreffen (und nicht nur z.B. eine Art der Nannoflora). Anaerobe photosynthetische Organismen, die besonders leichten AGK fixiert haben könnten, besitzen im übrigen keine Kalkskelette.

Da die Fraktionierungsvorgänge bei Assimilation und Kalzifikation völlig verschieden sind, werden parallele $\delta^{13}C$-Variationen in karb.C und org.C grüner Pflanzen, sprich Algen, nur dann verständlich, wenn man Veränderungen im $\delta^{13}C$ des zellinternen AGK voraussetzt, der sowohl für Photosynthese als auch Kalkfällung zur Verfügung steht (dieser AGK dürfte hauptsächlich in der wässrigen Phase gelöst sein, die die Hohlräume im Mikrotrabekel-Gitter des Cytoplasmas erfüllt). Wiederum müßte man davon ausgehen, daß das OM der Schiefer vom kalkigen Nannoplankton herrührt. Folgende Isotopieeffekte spielen für den ^{13}C-Gehalt des cytoplasmatischen AGK-Pools eine Rolle (vgl. Kap.6.2.4):

a) AGK-Austausch mit der Umgebung

b) CO_2-Pool-Effekt

c) Alternative Aufnahme von HCO_3^- und CO_2

d) Kinetische Isotopenfraktionierung bei der Diffusion von AGK durch Zellwände bzw. -membranen

e) ^{13}C-Anreicherung infolge Assimilation isotopisch leichten Kohlenstoffs (Kalkfällung hat dagegen nur geringen Einfluß auf das $\delta^{13}C$)

f) Zumischung von ^{13}C-armem respiratorischem CO_2.

Wegen der isotopischen Parallelität von karb.C und org.C scheiden wechselnde Beteiligung von RuDP und PEP, fakultative Heterotrophie des Planktons, unterschiedlicher Lipidgehalt der Zellen und Veränderungen der zellinternen HCO_3^-/CO_2-Fraktionierung als mögliche Ursachen der $\delta^{13}C$-Variationen von vornherein aus (vgl. Kap.6.2.4). Für einen CO_2-Pool-Effekt können sich weder Temperatur oder pH des Meerwassers noch die organische Produktivität stark genug geändert haben.

Algen verwenden zur Photosynthese je nach Verfügbarkeit sowohl CO_2 als auch HCO_3^- (ROUND 1975). Von der planktonischen Alge *Coccolithus huxleyi* weiß man, daß sie, und dies gilt wahrscheinlich auch für andere Coccolithophoriden, CO_2 und HCO_3^- aufnimmt. Die Coccolithenbildung dient wohl dazu, die durch assimilatorische Inanspruchnahme des HCO_3^--Anteils entstehende Alkalinität zu kompensieren (STEEMANN NIELSEN 1966). Es erscheint wenig wahrscheinlich, daß das Nannoplankton in Fazies A vorübergehend fast nur noch (isotopisch leichteres) CO_2 aufgenommen hat, zumal sich das Mengenverhältnis von CO_2 zu HCO_3^- im Meerwasser nicht nennenswert verändert haben kann.

Eine ^{13}C-Abreichung von durchschnittlich 7‰ bei der Absorption von atmosphärischem CO_2 durch höhere Pflanzen meinen PARK & EPSTEIN (1960) aufgrund von $\delta^{13}C$-Analysen des cytoplasmatischen AGK der Blätter von Tomatenstauden nachgewiesen zu haben. In vitro gemessene Fraktionierungsfaktoren für CO_2-Fixierung durch RuDP sprechen dagegen eher für ein im Vergleich zu atmosphärischem CO_2 höheres $\delta^{13}C$ des zellulären AGK (Kap.6.2.4). Für Algen existieren keine entsprechenden Untersuchungen. Ein diffusionsabhängiger kinetischer Isotopieeffekt sollte auch nur bei Gefäßpflanzen zum Tragen kommen, nicht aber bei aquatischen Einzellern mit ausgeprägter Rückdiffusion.

Zur Zeit der Ablagerung von Fazies B u. C kann sich das $\delta^{13}C$ des cytoplasmatischen HCO_3^- des Nannoplanktons nicht sehr von dem des marinen HCO_3^- unterschieden haben. Demnach muß ein intensiver AGK-Austausch zwischen den Planktonzellen und dem Meerwasser vor sich gegangen sein, durch den nichtassimilierter ^{13}C-angereicherter Kohlenstoff abtransportiert wurde (^{13}C-Entzug ist nur solange möglich, als der zellinterne AGK mehr ^{13}C enthält, als dem Gleichgewicht mit dem AGK des Meerwassers entspricht). Es ist nicht einzusehen, warum der AGK-Austausch während Fazies A nicht in ähnlicher Weise abgelaufen sein soll. Zumischung von respiratorischem CO_2 zum cytoplasmatischen AGK dürfte sich daher nur wenig auf dessen $\delta^{13}C$ ausgewirkt haben. Dies nicht zuletzt deswegen, weil infolge der geringen Größe des zellulären AGK-Pools der ^{13}C-Gehalt mit Beginn der täglichen Assimilationsphase immer wieder rasch ansteigen sollte (insofern ist die Situation bei heterotrophen Organismen wie z.B. Foraminiferen grundsätzlich anders). Jedenfalls wäre zu klären, wie ein 4-6‰ niedrigeres $\delta^{13}C$ des zellinternen AGK-Pools auf Dauer überhaupt aufrechterhalten bleiben kann.

Insbesondere die $\delta^{13}C$-Unterschiede der Belemniten zwischen Fazies B u. C sprechen eindeutig gegen einen rein biologischen Effekt, der nicht sowohl

beim Phytoplankton als auch bei Metazoen in gleicher Weise erwartet werden darf. Auch müßte wiederum offenbleiben, welcher Zusammenhang zwischen einem Bioeffekt und den anscheinend ^{13}C-gekoppelten Veränderungen bei Palynomorphen, Belemniten, benthonischen Organismen und bei der Fossilerhaltung besteht.

UMWELTEFFEKT

Führt man die $\delta^{13}C$-Variationen auf milieubedingte Veränderungen im ^{13}C-Gehalt des marinen AGK zurück, so lassen sie sich nur mit dem Ausmaß der Durchlüftung bzw. dem "Stagnationsgrad" der Wassersäule und damit indirekt mit der Position der O_2/H_2S-Übergangszone in Verbindung bringen. Weder die Temperaturabhängigkeit der Isotopenfraktionierung zwischen atmosphärischem CO_2 und marinem HCO_3^- noch biologische Aktivitäten im Bereich der photischen Zone sind in der Lage, das $\delta^{13}C$ des AGK für längere Zeit um 4-6‰ in Richtung geringerer Werte zu verschieben. Tageszeitliche $\delta^{13}C$-Variationen, wie sie PARKER (1964), PARKER & CALDER (1970) und WEBER & WOODHEAD (1970) für Biotope mit hoher organischer Produktivität beschreiben, kommen hierfür sicherlich nicht in Frage (hinsichtlich des CO_2-Pool-Effekts siehe oben). Eine massive Zufuhr von isotopisch leichtem AGK durch Niederschlagswässer hätte zu weitgehender Aussüßung während Phase A führen müssen (dagegen spricht schon die regionale Gleichförmigkeit der $\delta^{13}C$-Variationen).

In den oberflächennahen Wasserschichten von Meeren und Seen reichert sich durch die Photosynthese des Phytoplanktons (bei gleichzeitiger Sauerstoffproduktion) ^{13}C im AGK an, während im Tiefenwasser durch Mineralisierung der absinkenden organischen Substanzen ständig ^{13}C-armer AGK freigesetzt wird. Der AGK der heutigen Tiefozeane besitzt nahe der Oberfläche ein $\delta^{13}C$ von etwa +2‰ (Isotopengleichgewicht mit atmosphärischem CO_2!), das sich bis auf ca. -0,5‰ im Bereich des O_2-Minimums vermindert und im Tiefenwasser meist zwischen 0 und +1‰ pendelt (vgl. Kap.5.2). Dabei geht die Verringerung des $\delta^{13}C$ mit einer Abnahme des O_2-Gehalts und einer Zunahme der AGK-Konzentration einher (KROOPNICK et al. 1972, KROOPNICK 1974b).

In Becken mit reduzierendem Tiefenwasser findet man z.T. wesentlich niedrigere $\delta^{13}C$-Werte als unter "normalen" Verhältnissen, wobei unterhalb der O_2/H_2S-Grenze sinkendes $\delta^{13}C$ von steigender H_2S-Konzentration begleitet wird. Nach DEUSER (1973) liegt das $\delta^{13}C$ im anaeroben Cariaco-Graben bei

800 m Wassertiefe ca. 2,5% niedriger als an der Oberfläche (bis in 100 m nimmt es um 1,0%, bis zur O_2/H_2S-Grenze in 250-300 m um ca. 1,5% ab). Im Schwarzen Meer werden in 500 m Tiefe bereits 4% geringere Werte als an der Oberfläche (O_2/H_2S-Grenze bei 125-250 m) und unterhalb 1500 m 6,5-7% kleinere Werte erreicht (DEUSER 1970a). Für anaerobe Seen hat DEEVEY et al. (1963) sogar $\delta^{13}C$-Werte von nur -13% im sauerstoffhaltigen Oberflächenwasser und bis zu -20% im reduzierenden Tiefenwasser gemessen (wegen ihrer im allgemeinen niedrigeren AGK-Konzentration sind Süßwässer isotopisch leichter veränderbar).

Die plausibelste Erklärung für die $\delta^{13}C$-Variationen im Posidonienschiefer ist offenbar folgende: Während einer Phase extremer Stagnation (Fazies A) ist es zu ungewöhnlich starker ^{13}C-Verarmung des Tiefenwassers durch Ansammlung "oxidierten" Kohlenstoffs gekommen. Infolge Diffusion und Konvektion wurde isotopisch leichter AGK aus dem Tiefenwasser der photischen Zone beigemischt und in der Folge vom Phytoplankton aufgenommen. Nur ein außerordentlich intensives Recycling von "oxidiertem" Kohlenstoff kann das $\delta^{13}C$ des oberflächennahen AGK um 4% oder mehr vermindert haben. Hierzu muß der anaerobe Bereich bis dicht unter die photische Zone gereicht haben, da man nur dann effektives AGK-Recycling erwarten darf (formal gesehen sollten bis zu etwa 15% des AGK der photischen Schicht "oxidierter" Kohlenstoff gewesen sein).

Recycling-Effekte sind schon von verschiedenen Autoren für niedrige $\delta^{13}C$-Werte bestimmter Organismen verantwortlich gemacht worden (vgl. Kap.6.2.4). Entsprechendes haben MÜLLER et al. (1966) und SACKETT & MENENDEZ (1972) im Fall sedimentorganischen Kohlenstoffs lagunärer Bereiche vorgeschlagen. BERGER et al. (1978a) führen eine Abnahme des $\delta^{13}C$ planktonischer Foraminiferen auf Upwelling zurück. Ähnliches glauben NOZAKI et al.(1978) anhand von Korallen belegen zu können. Zirkumpolare Auftriebswässer bewirken sogar in den obersten Metern der Wassersäule eine gewisse Abweichung vom Isotopengleichgewicht mit der Atmosphäre (KROOPNICK 1974b).

Untersuchungen an planktonischen und benthonischen Foraminiferen des Paläozän deuten auf eine $\delta^{13}C$-Differenz von immerhin 4% zwischen Oberflächen- und Tiefenwasser des Nordatlantik hin (BOERSMA et al. 1979). Eine ^{13}C-Abnahme ist z.B. auch an der Kreide/Tertiär-Grenze zu beobachten (THIERSTEIN & BERGER 1978). Im ostafrikanischen Kivu-See kommt es sehr wahrscheinlich zu einer intensiven Aufnahme von "altem" magmatischem CO_2 des stark karbonatisierten Tiefenwassers durch das Plankton (THIETZE et al. 1980).

Neuerdings bringen SCHOELL & WELLMER (1981) den niedrigen ^{13}C-Gehalt bestimmter präkambarischer Graphite mit der Oxidation isotopisch leichten Methans in Verbindung (ihre Vorstellung läßt sich allerdings höchstwahrscheinlich nicht auf den Posidonienschiefer übertragen).

Da rezente Analoga des Lias epsilon-Meeres nicht existieren, läßt sich nicht überprüfen, inwieweit und unter welchen Bedingungen ein effektives Recycling "oxidierten" Kohlenstoffs im vollmarinen Milieu überhaupt stattfinden kann, und zwar vor allem im Hinblick darauf, daß photosynthetische ^{13}C-Anreicherung und Isotopenaustausch mit der Atmosphäre einer Verringerung des $\delta^{13}C$ der oberflächennahen Wasserschichten entgegenwirken (so vermindert die in situ-Oxidation von OM bei vollständigem O_2-Verbrauch das $\delta^{13}C$ des AGK normalen Meerwassers höchstens um 2‰: THIERSTEIN & BERGER 1978). Die für das Schwarze Meer bisher veröffentlichten Daten geben hierzu nur sehr bedingt Aufschluß (u.a. wegen des brackischen Oberflächenwassers und der höheren AGK-Konzentration). Vor allem nimmt die Eh=O-Linie dort bisher keine stabile Lage ein, sondern ist noch im Ansteigen begriffen (DEUSER in: DEGENS & ROSS 1974).

Für das aerobe Oberflächenwasser (oberste 100 m) des Schwarzen Meeres hat DEUSER 1970b $\delta^{13}C$-Werte nahe 0,0‰ , in einem Fall sogar -2,4‰ erhalten (aus analytischen Gründen sind diese Werte allerdings möglicherweise systematisch etwas zu gering: vgl. die Kritik von KROOPNICK et al. 1972 an den Daten von DEUSER & HUNT 1969). Die Angaben von ÖSTLUND (in: DEGENS & ROSS 1974), der bis -2,2‰ fand, stammen aus dem Jahr 1965 und müssen ebenfalls mit Vorbehalt gesehen werden, zumal sie nur für die Korrektur von ^{14}C-Daten gedacht waren. Geht man von der Richtigkeit der Werte aus, so liegt das $\delta^{13}C$ des Oberflächenwassers immerhin vereinzelt 3-4‰ niedriger als normalerweise üblich. Das $\delta^{13}C$ des Planktons von -23‰ und des Coccolithenschlamms der Einheit 1 von +1 bis +2‰ gibt keine definitiven Hinweise auf einen Recycling-Effekt (DEUSER 1970b,1972).

Eine Reihe von Gründen lassen sich für den vorgeschlagenen Umwelteffekt, d.h. starke Stagnation in Fazies A und weit bessere Sauerstoffverhältnisse in Fazies B u. C, anführen:

a) Fazies B u. C stimmen im $\delta^{13}C$ von KF und OM mehr oder weniger mit den angrenzenden nichtbituminösen Gesteinen und bituminösen Einschaltungen überein, während Fazies A ungewöhnlich niedrige Werte aufweist

b) Das gehäufte Auftreten konkretionärer Kalke und frühdiagenetischer Kalkgeoden in Fazies A und deren besonders niedriges $\delta^{13}C$ deutet auf eine starke Anreicherung von "oxidiertem" AGK im Porenwasser hin (wohl als Folge der Anaerobie im darüberstehenden Meerwasser)

c) Fazies A fällt mit der weitesten regionalen Verbreitung bituminöser Gesteine im Toarcium zusammen (untere *falciferi*-Zone; HALLAM 1967)

d) Fazies A zeichnet sich durch eine außerordentlich einseitige Mikroflora und weitgehendes Fehlen von Belemniten aus (die $\delta^{13}C$-Werte der Belemniten sprechen gegen einen rein biologischen Isotopieeffekt)

e) Bioturbationshorizonte und Mikrofauna kommen hauptsächlich in Fazies B, nie dagegen in Fazies A vor

f) Schill-Lagen und Muschelpflaster als wahrscheinlich autochthones Epibentho treten im Liegenden von Fazies A (Fleins) sowie vor allem in Fazies C auf, fehlen aber gänzlich in Fazies A

g) Die Erhaltung von Ichthyosauriern ist in Fazies A ungleich besser als in den anderen Profilteilen

h) Anders als in Fazies C sind in Fazies A Anzeichen für Erosion äußerst selten

i) Bei der Armut an Vitriniten und Inertiniten sowie der Monotonie des Pollenspektrums von Fazies A handelt es sich möglicherweise um ein Transportphänomen (vielleicht auch um zeitweise Veränderungen in der Vegetation der benachbarten Landmassen)

k) Die Korrelation zwischen $\delta^{13}C$ und Isoprenoidgehalt kann durch Veränderungen des Nährstoffangebots oder der mittleren Tiefenlage der photischen Zone zustande gekommen sein (vgl. Kap.6.3.4).

Eine ^{13}C-Abreicherung des AGK der gesamten Wassersäule tritt nur ein, wenn ^{13}C aus dem Wasserkörper entfernt wird. In einem weitgehend abgeschnürten Meeresbecken ist dies wohl nur durch Isotopenaustausch mit der Atmosphäre möglich. ^{13}C kann aber lediglich dann an die Atmosphäre abgegeben werden, wenn der marine AGK mehr ^{13}C enthält, als der Gleichgewichtssituation entspricht. Aus diesem Grund dürfte die AGK-Zufuhr aus dem Tiefenwasser nicht

kontinuierlich, sondern schubweise, etwa zu Beginn der jährlichen Hauptvegetationsperiode, erfolgt sein (ein periodischer Wechsel der ökologischen Bedingungen wird schon durch die Warvenschichtung angezeigt!).

Auch in einem anaeroben Becken wird der größte Teil des absinkenden OM oxidiert (im Schwarzen Meer gelangt nur 1/5 des in die anaerobe Zone geratenen OM ins Sediment: DEUSER 1971). Auf lange Sicht gesehen sollte nach Erreichen eines Gleichgewichtszustandes fast ebensoviel isotopisch leichter Kohlenstoff der photischen Zone durch Recycling wieder zugeführt werden, wie ihr durch Assimilation verlorengeht (bezeichnenderweise nimmt das $\delta^{13}C$ zu Beginn von Fazies A nicht abrupt, sondern mehr oder minder sukzessive ab: Abb.30, Kap.7). Die maximal rückführbare AGK-Menge und das Ausmaß des CO_2-Austausches zwischen Atmosphäre und Oberflächenwasser dürften darüber entscheiden, wie weit sich das $\delta^{13}C$ im Bereich der photischen Zone verringern kann (die regionale Gleichförmigkeit des minimalen $\delta^{13}C$ könnte das maximal mögliche Recycling anzeigen).

Zusätzliche Faktoren mögen das AGK-Recycling begünstigt haben: Eine zeitweise schwach ausgebildete Pyknokline kann die Zumischung von isotopisch leichtem AGK zum Oberflächenwasser gefördert haben, ebenso wie eine gewisse Tendenz zum Upwelling. Der Gasaustausch zwischen Atmosphäre und Oberflächenwasser ist möglicherweise zu bestimmten Zeiten nur gering gewesen. Auch die Oxidation extrem leichten Methans hat vielleicht einen (wohl aber nur sehr geringen) Beitrag zur Verminderung des $\delta^{13}C$ geleistet. Das niedrige $\delta^{13}C$ der frühdiagenetischen Karbonate spricht gegen intensive Fermentationsprozesse, die mit der Bildung von CH_4 einhergehen (der Methangehalt im Schwarzen Meer beträgt höchstens 0,2 ml/l: HUNT in: DEGENS & ROSS 1974).

Ferner sollte mehrfache zyklische ^{13}C-Abreicherung im Kohlenstoff-Kreislauf zwischen Oberflächen- und Tiefenwasser den Effekt noch etwas verstärken. Schließlich dürfte die Masse des Phytoplanktons nicht in den allerobersten Metern der Wassersäule gelebt haben, wo der Austausch mit der Atmosphäre nur geringe Abweichungen vom Gleichgewicht zuläßt. Tatsächlich kommen zumindest rezente Coccolithophoriden bis in etwa 200 m Tiefe vor und halten sich vorzugsweise in Tiefen zwischen 50 und 100 m auf (HONJO & OKADA 1974).

II BILDUNGSBEDINGUNGEN

Anhand des Verlaufs der $\delta^{13}C$-Kurven stellen sich bei Zugrundelegung eines Umwelteffekts die Sedimentationsverhältnisse für den Posidonienschiefer wie folgt dar: Schwache Stagnation zu Beginn des Mittelepsilon, zumindest zeitweilig Bodenleben möglich, ähnliche Verhältnisse wie während der Ablagerung bituminöser Einschaltungen - rasche Verminderung der Durchlüftung des Tiefenwassers oberhalb des Fleins, starke Ansammlung von ^{13}C-armem AGK und Anstieg der O_2/H_2S-Grenzzone bis dicht unter die photische Zone im Unteren Schiefer, kein Bodenleben möglich, drastische Auswirkungen auf Mikroflora und Belemniten - Rückkehr zu "normalen" Bedingungen zwischen Unterem Stein und Steinplatte, hohes $\delta^{13}C$ deutet auf optimalen O_2-Gehalt der oberflächennahen Wasserschichten und fehlendes Recycling hin (Region des Oberen Steins), wiederholte Besiedlung des Sediments durch Endobionten und Mikrofauna, allmähliche Wiederausbreitung von Belemniten und einer einigermaßen artenreichen Mikroflora - Erreichen eines stabilen "mittleren" Zustands im Oberepsilon, geringes oder fehlendes Recycling (noch annähernd Isotopengleichgewicht zwischen Atmosphäre und Oberflächenwasser), Durchlüftung des Oberflächenwassers wohl ähnlich wie bei der Bildung grauer Mergel, verbreitet Epibenthos in Form von Muscheln, Belemniten häufig und artenreich, normale Diversität der Palynomorphen, zeitweise stärkere Wasserbewegung.

Auf jeden Fall muß zwischen Unterem Stein und Steinplatte ein tiefgreifender Umschwung in den Sedimentationsbedingungen eingetreten sein, und dies, obwohl man bisher von im großen und ganzen gleichbleibenden Verhältnissen im gesamten Mittelepsilon ausgehen durfte. Gewisse Verständnisschwierigkeiten bereiten die $\delta^{13}C$-Unterschiede zwischen Fazies B u. C. Orientiert man sich am $\delta^{13}C$ der KF der grauen Mergel und bituminösen Einschaltungen, so ist in Fazies B eine ^{13}C-Anreicherung im AGK der photischen Zone eingetreten, die über das gewöhnliche Maß noch etwas hinausgeht, während in Fazies C geringes Recycling stattgefunden hat (Mittelwert nichtdolomitische graue Mergel: +0,8‰, bitum. Einschalt.: +0,9‰, Fazies B: +1,2‰ , Fazies C: +0,3‰; aber: Fazies C 1005:+1,0‰, Trimeusel: +0,7‰; Bereich Fleins/Hainzen/Koblenzer: +1,2‰; z.Vgl.: Fazies A: -2,4‰). Das $\delta^{13}C$ des Kerogens, das innerhalb der Schiefer als zuverlässigerer Faziesindikator anzusehen ist, weist Fazies C eindeutig als "Normalfazies" aus (Fazies B: -27,8‰; Fazies C: -29,0‰, bitum. Einschalt.: -29,0‰, Fleins/Hainzen/Koblenzer: -28,8‰; z.Vgl.: Fazies A: -31,5‰). Außerdem stimmen Belemniten aus Fazies C mit jenen aus den grauen Mergeln überein, wohingegen die aus Fazies B deutlich mehr ^{13}C enthalten (Abb.14, Kap.5.2). Natürlich läßt sich auch nicht völlig ausschließen, daß die verhältnismäßig geringen $\delta^{13}C$-Variationen zwischen Fazies B u. C globaler und

gar nicht umweltbedingter Art sind. Hinsichtlich Fauna und Flora kann Fazies B am ehesten als Übergangsphase zwischen einer Periode extrem starker Stagnation und "gewöhnlicher" Ölschiefersedimentation bei mehr oder weniger aerober Wassersäule aufgefaßt werden.

Die Vorstellung eines strömungsarmen, weitgehend anaeroben Beckens (POMPECKJ 1901), wenn auch normaler Salinität, scheint die Gegebenheiten von Fazies A am besten zu beschreiben. In Fazies B u. C ist hingegen offenbar zumindest zeitweise Bodenleben möglich gewesen (KAUFFMAN 1978 meint allerdings die ungünstigsten Lebensbedingungen zwischen Oberem Stein und Schlacken festgestellt zu haben, also gerade dort, wo gehäuft Bioturbationshorizonte vorkommen). Konkrete Hinweise für die Ausbreitung eines Algenrasens auf der Sedimentoberfläche fehlen gänzlich. Benthonische Algen haben jedenfalls keinen nennenswerten Beitrag zum OM geleistet (siehe III). Auch die besonders gute Erhaltung der Feinschichtung ist mit einem Algenrasen schwerlich in Einklang zu bringen. Auslaugung von Salzstöcken (JORDAN 1974) kann sicherlich nicht die riesige Menge Salz geliefert haben, die nötig gewesen wäre, um in Fazies A die Salinität des Tiefenwassers im gesamten Ablagerungsraum merklich zu erhöhen.

Offenbleiben muß, ob eine gewisse Verstärkung der Dichteschichtung und dadurch verminderte Konvektion oder lediglich die transgressive Vertiefung des Beckens bei unzureichend entwickeltem Zirkulationssystem (HALLAM 1967) die Ölschiefersedimentation begünstigt hat. Eine positive Wasserbilanz des Beckens, d.h. Überwiegen von Zuflüssen gegenüber der Verdunstung, mag eine der wesentlichen Voraussetzungen gewesen sein (DEMAISON & MOORE 1980).

Kürzlich haben THIERSTEIN & BERGER (1978) Über- und Unterschichtungsphänomene infolge Öffnung von Meeresstraßen zwischen isolierten Randmeeren und Tiefozeanen mit Stagnationsphasen in Zusammenhang gebracht. Zentral-Atlantik und alpine Thethys sind im Pliensbachium und Toarcium durch Rifting und beginnendes Sea-floar-spreading gekennzeichnet (PITMAN & TALWANI 1972, BERNOULLI & JENKYNS 1974). Gleichzeitig öffnet sich zwischen Skandinavien und Grönland eine Verbindung zur Arktis (HALLAM 1971). Die großtektonischen Vorgänge könnten im epikontinentalen mitteleuropäischen Raum günstige Vorbedingungen für ausgedehnte Über- bzw. Unterschichtungen verschieden dichter Wassermassen geschaffen haben.

III HERKUNFT DES ORGANISCHEN MATERIALS

Die organisch-chemischen und petrographischen Analysen der Schiefer legen den Schluß nahe, daß der Hauptteil des OM, nämlich das amorphe Kerogen, durchweg auf morphologisch nicht fossilierbare marine Mikroorganismen zurückgeht. Sieht man von einem Globaleffekt als mögliche Ursache der $\delta^{13}C$-Variationen ab, so folgt aus der strikten Parallelität im $\delta^{13}C$ von KF und OM, daß das OM, ebenso wie das Karbonat, letztlich im Bereich der durchlüfteten photischen Zone durch "gewöhnliches" Phytoplankton synthetisiert worden sein muß (wenigstens teilweise wurde das OM sicherlich durch heterotrophe Organismen, insbesondere Zooplankton und Bakterien, später "aufgearbeitet")(vgl. auch S.166 f.).

Weder benthonische Algen noch anaerobe photosynthetische Bakterien können nennenswert zum OM beigetragen haben (vgl. Kap.6.2.4; DICKMAN & ARTUZ 1978 führen dagegen OM-reiche Laminae in Sedimenten des Schwarzen Meeres auf das Massensterben anaerober photosynthetischer Bakterien durch saisonale O_2-Beimischung zum Tiefenwasser zurück). Vor allem wegen des Isotopenaustausches mit der Atmosphäre nimmt das $\delta^{13}C$ des AGK in einem anaeroben Becken nicht linear mit der Tiefe ab (DEUSER 1970a). Autotrophe Organismen, die unterhalb der eigentlichen aeroben photischen Zone, insbesondere im reduzierenden Milieu, leben, würden in ihrem $\delta^{13}C$ stärker auf zunehmende Stagnation "reagieren" als das kalkige Nannoplankton der aeroben photischen Schicht. Im Posidonienschiefer ist die Amplitude der $\delta^{13}C$-Variationen von KF und OM aber genau gleich groß.

Fraglich bleibt, ob das OM vom kalkigen Nannoplankton selbst herrührt oder aber vorzugsweise aus nichtkalkigem Phytoplankton hervorgegangen ist. Die zumindest in Süddeutschland inverse Beziehung zwischen org.C- und Karbonatgehalt sowie die im Vergleich zum Karbonat viel zu hohe OM-Menge widerspricht der ersteren Möglichkeit (der größte Teil des angelieferten OM wurde sicherlich zudem vor der endgültigen Einbettung oxidiert!). Ein nicht genau erfaßbarer Teil des Kerogens dürfte ohnehin aus den nichtkalkigen *Nostocopsis*-Algen bestehen (Kap.6.2.3). Das terrigene OM des Posidonienschiefers stammt hauptsächlich von Gymnospermen her (organischer Detritus, Pollen, Gagat).

IV AUSBLICK

Eine Reihe künftiger Arbeiten könnte weiteren Aufschluß über die Sedimentationsbedingungen im Posidonienschiefer bringen:

a) Suche nach zusätzlichen paläontologischen und petrographischen Charakteristika, die sich mit dem $\delta^{13}C$ korrelieren lassen

b) Genaue Bearbeitung der Ober- und Unterkante von Faziesbereich A mit Probennahme im mm-Abstand

c) Untersuchung eines vollständigen Toarcium-Profils in nichtbituminöser Ausbildung (Globaleffekt!)

d) Mögliche Beziehungen zwischen $\delta^{13}C$ und Isoprenoidgehalt

e) Bestimmung der Porphyrin-Konzentration im Bitumen im Hinblick auf Variationen des Chlorophyll-Gehalts

f) Kartierung des Pr/Ph-Verhältnisses zur Unterscheidung geochemischer Provinzen

g) Verbreitung von Fazies A im Pariser Becken

h) Schwefel-Isotopenanalysen an der Pyritfraktion

i) Suche nach vergleichbaren $\delta^{13}C$-Variationen in anderen Ölschieferformationen

k) Einfluß von Rekristallisation und Zementation auf das $\delta^{18}O$ von Belemnitenrostren

l) Zeitpunkt und Ursachen der Dolomitisierung der grauen Mergel.

Seit eineinhalb Jahrhunderten beschäftigen sich Geologen mit dem Posidonienschiefer. In dieser Zeit wurden mehr Fragen aufgeworfen als beantwortet. Es sieht so aus, als ob dies noch eine ganze Weile so bliebe.

FAZIT

Als Ursache der parallelen $\delta^{13}C$-Variationen von KF und OM des Posidonienschiefers kommen globale, umweltbedingte oder biologische Isotopieeffekte in Frage. Eine lokale Verringerung des $\delta^{13}C$ des AGK im Bereich der photischen Zone während der Ablagerung von Faziesabschnitt A läßt sich mit den vorliegenden Fakten am besten in Einklang bringen. Diese kann nur durch Rückführung von isotopisch leichtem AGK zustande gekommen sein, der sich als Folge der Oxidation absinkender organischer Substanzen bei starker Stagnation im Tiefenwasser ansammelt. Der Verlauf der $\delta^{13}C$-Kurven erlaubt Aussagen über den Grad der Durchlüftung der Wassersäule und die Lage der O_2/H_2S-Grenze. Das OM der Schiefer muß in der Hauptsache innerhalb des aeroben Oberflächenwassers durch "gewöhnliches" Phytoplankton gebildet worden sein.

10 ZUSAMMENFASSUNG

Das Unter-Toarcium (Lias epsilon) ist in weiten Teilen Mittel- und Westeuropas durch die Ablagerung dunkler, fossilreicher, bituminöser Sedimente gekennzeichnet (Posidonienschiefer, Jet Rock Series, "schistes cartons du Toarcien"). Nach eineinhalb Jahrhunderten wissenschaftlicher Bearbeitung gehen die Meinungen über ihre Entstehung im Hinblick auf Abgeschlossenheit des Sedimentationsraums, Wassertiefe, Dichteschichtung des Wasserkörpers, Strömungsverhältnisse, Sauerstoff- bzw. H_2S-Gehalt und Salinität des Tiefenwassers sowie Existenz von Bodenleben weit auseinander. Die dargestellten Ergebnisse legen eine differenziertere Sicht der Bildungsbedingungen nahe als bisher üblich.

Sie beruhen auf Isotopenanalysen an Karbonaten ($\delta^{13}C$ u. $\delta^{18}O$ von Gesteinen, Belemniten u. diagenetischen Calciten) und organischer Substanz ($\delta^{13}C$ u. δD von Kerogen, Bitumen u. Gagat) von insgesamt 500 Proben aus dem Unter-Toarcium und den angrenzenden nichtbituminösen Schichten (oberes Pliensbachium-unteres Aalenium). Herangezogen wurde vor allem Bohrkernmaterial aus 5 Flachbohrungen vom NW-Rand der Schwäbischen Alb, ferner Proben aus 25 Aufschlüssen in Württemberg, Bayern, Niedersachsen, England, Frankreich und der Schweiz. Neben zahlreichen Analysen des Karbonat-, org.C- und Extraktgehalts wurden ausgewählte Proben mittels organisch-chemischer und kohlenpetrographischer Methoden untersucht und Haupt- und einige Spurenelemente sowie der Pyritgehalt bestimmt.

In allen Profilen durch das bituminöse Unter-Toarcium sind ausgeprägte systematische Variationen im $\delta^{13}C$ des organischen Materials (OM) zu beobachten ($\delta^{13}C$: -33 bis -26‰), die zumindest in Süddeutschland mit nahezu exakt parallelen $\delta^{13}C$-Variationen des Karbonats (KF) der Ölschiefer ($\delta^{13}C$: meist -4 bis +2‰) einhergehen (mittlerer Fraktionierungsfaktor Karbonat/Kerogen: 1,0306). Insbesondere kann eine Schicht mit ungewöhnlich niedrigem $\delta^{13}C$ des OM bis nach NO-England und Südfrankreich durchverfolgt werden.

In Württemberg erreicht das $\delta^{13}C$ ein Minimum im Unteren Schiefer, ein Maximum in der Gegend des Oberen Steins und bewegt sich im Oberepsilon bei mittleren Werten. Der Posidonienschiefer wurde daher in drei Abschnitte,

Fazies A, B u. C, unterteilt, die sich zudem hinsichtlich Fauna und Flora und anderer Merkmale in charakteristischer Weise voneinander unterscheiden. Fazies A umfaßt den unteren Mittelepsilon (untere *falcifer*-Zone; niedriges $\delta^{13}C$), Fazies B den oberen Mittelepsilon (mittlere *falcifer*-Zone; hohes $\delta^{13}C$) und Fazies C den Oberepsilon (*bifrons*-Zone; mittleres $\delta^{13}C$).

Die parallelen $\delta^{13}C$-Variationen von org.C und karb.C können grundsätzlich nur durch einen globalen, lokalen (d.h. milieubedingten) oder aber rein biologischen Isotopieeffekt zustandegekommen sein. Da eine Reihe von Gründen gegen einen globalen bzw. biologischen Isotopieeffekt sprechen, werden die $\delta^{13}C$-Variationen mit lokalen Veränderungen im ^{13}C-Gehalt des anorganischen gelösten Kohlenstoffs (AGK) des Meerwassers und damit fast zwangsläufig mit dem "Stagnationsgrad" der Wassersäule in Verbindung gebracht. Isotopisch leichter AGK, der sich als Folge der Oxidation von absinkendem OM im anaeroben Tiefenwasser ansammelt, dürfte zu Zeiten starker Stagnation den oberflächennahen Wasserschichten beigemischt und vom Phytoplankton (auf welches OM u. KF zurückgehen) zur Assimilation und Kalzifizierung aufgenommen worden sein.

Für eine weitgehend anaerobe Wassersäule, wie sie ein derartiges Recycling erfordert, spricht u.a. die weite regionale Verbreitung bituminöser Gesteine während Phase A, das bevorzugte Auftreten isotopisch leichter Kalkbänke und Konkretionen in diesem Profilabschnitt, die gute Erhaltung von Ichthyosaurier-Skeletten, das Fehlen von sicherem Benthos und die Einseitigkeit der Mikroflora. Andererseits ist eine optimale Durchlüftung der Wassersäule in Phase B durch mehrfaches Auftreten von Bioturbationshorizonten und kalkiger Mikrofauna belegbar (kein Recycling). Phase C zeichnet sich u.a. durch individuenreiches Epibenthos und zumindest zeitweise lebhaftere Wasserbewegung aus (geringes oder fehlendes Recycling; noch annähernd Isotopengleichgewicht zwischen atmosphärischem CO_2 und AGK des Oberflächenwassers).

Der Karbonatgehalt der bituminösen Schiefer liegt in Württemberg meist zwischen 15 u. 45% (Fazies A: meist 15-28%). Das Karbonat besteht, neben detritischen Komponenten, Mikrit und Zement, in erster Linie aus kalkigem Nannoplankton (Coccolithen u. Schizosphaerellen), ohne daß grundlegende Unterschiede zwischen Fazies A, B u. C festzustellen wären. Ungeordneter, eisenreicher Ca-Dolomit spielt im allgemeinen nur in den grauen Mergeln des

Lias delta und zeta eine Rolle und verschiebt $\delta^{13}C$ und $\delta^{18}O$ des Gesamtkarbonats ein wenig in Richtung leichterer Werte. Während nichtdolomitische graue Mergel ($\delta^{13}C$: um +1‰) und bituminöse Schiefer ihr ursprüngliches $\delta^{13}C$ weitgehend bewahrt haben, enthalten Konkretionen und Kalkbänke ($\delta^{13}C$: -17 bis +2‰) infolge frühdiagenetischer Zementation in der Sulfatreduktionszone z.T. beträchtliche Mengen an isotopisch leichtem Kohlenstoff aus der Oxidation sedimentorganischer Substanz. Belemniten weisen in der Regel den höchsten ^{13}C-Gehalt auf ($\delta^{13}C$: -1,5 bis +4,5‰); er ist bei Belemniten aus Fazies B deutlich höher als bei denen aus Fazies C und aus nichtbituminösen Gesteinen (in Fazies A sind Belemniten extrem selten).

Das $\delta^{18}O$ der Gesteine muß sich durch Isotopenaustausch mit isotopisch leichten Formationswässern meteorischen Ursprungs z.T. erheblich verringert haben, wobei bituminöse Schiefer ($\delta^{18}O$: -8,5 bis -5‰) am stärksten und Kalke ($\delta^{18}O$: -6,5 bis -1,5‰) am wenigsten beeinträchtigt wurden. Wahrscheinlich hat sich auch das $\delta^{18}O$ von Belemniten aus dem Posidonienschiefer ($\delta^{18}O$: meist -3 bis 0‰) durch Rekristallisation oder Zementation der Rostren in Gegenwart ^{18}O-armer Formationswässer teilweise etwas in Richtung niedrigerer Werte verschoben. Frühdiagenetischer Calcit ($\delta^{18}O$: -2,5 bis -1,5‰) stimmt im ^{18}O-Gehalt mit Belemniten überein. Spätdiagenetische Calcite wie Calcitdrusen, Faser- und Nagelkalke, Kluftcalcite u.ä. ($\delta^{18}O$: -11 bis -9‰) hingegen wurden aus isotopisch leichten Niederschlagswässern und ohne Beteiligung "oxidierten" Kohlenstoffs abgeschieden. Trotz diagenetischer Überprägung sprechen die $\delta^{18}O$-Werte der Karbonate, ebenso wie das δD des OM, für gleichbleibende Temperatur und Salinität im Verlauf der Ölschiefersedimentation.

Der org.C-Gehalt der Ölschiefer variiert in Süddeutschland zwischen 2 u. 18% (Mittelwert: 9%; bituminöse Kalke: 2%) und ist, im wesentlichen bedingt durch geringeren Kalkgehalt, in Fazies A am höchsten. Das $\delta^{13}C$ des OM (rund 90% Kerogen u. 10% Bitumen) richtet sich nach dem des amorphen Kerogens, das in allen Proben bei weitem überwiegt. Untergeordnet treten Algen und Pollen sowie vitrinitische und inertinitische Partikel auf. Nur Fazies A ist nahezu frei von kohligem Detritus.

Die Ölschiefer-Kerogene sind vom Typ II, von vorwiegend naphtheno-aromatischer Struktur und verhältnismäßig schwach inkohlt. Im Bereich der Wärmeanomalie von Urach-Kirchheim liegt der Reifegrad des OM nur geringfügig höher als außerhalb, wie u.a. die Extr./org.C-Verhältnisse zeigen.

Immerhin befindet sich das OM dort aber offenbar bereits in der allerersten Phase der Erdölbildung.

Das Ölschiefer-Bitumen (Benzol+Methanol-Extrakt) ist wasserstoff-reicher als die Kerogene und enthält weniger Heteroelemente. Geringe $\delta^{13}C$-Unterschiede zwischen Bitumen und Kerogen deuten auf eine gewisse Migration des Bitumens aus Abschnitt A in die hangenden Schichten hin. Das $\delta^{13}C$ säulenchromatographischer Fraktionen des Bitumens nimmt von GKW über AKW und NSO zu Asphalt hin um durchschnittlich 1,5‰ zu.

Wie sich u.a. auch aus der Verteilung der n-Alkane ergibt, ist das OM der bituminösen Schiefer in der Hauptsache mariner Herkunft. Aus der strikten Parallelität des $\delta^{13}C$ von org.C und karb.C folgt, daß es letztendlich auf "gewöhnliches" Phytoplankton zurückgehen muß, das im Bereich der durchlüfteten photischen Zone gelebt hat. Dennoch enthält es durchweg wesentlich weniger ^{13}C als vergleichbares rezentes Plankton und gleicht in dieser Hinsicht terrestrischem Kohlenstoff (Landpflanzen). Dies zeigt, daß bei Sedimentgesteinen eine Differenzierung zwischen marinem und terrigenem OM allein anhand des $\delta^{13}C$ nicht möglich ist.

Überraschenderweise korreliert der Isoprenoidgehalt des Bitumens (Pristan+Phytan/n-Alkane) beinahe linear mit dessen $\delta^{13}C$. Der Grund hierfür ist wohl in, bisher noch nicht voll verstandenen, Veränderungen der Chlorophyll-Konzentration im Plankton zu suchen.

Das δD der Ölschiefer-Kerogene schwankt um -111‰, und zwar unabhängig vom $\delta^{13}C$ des OM. Ähnliche Werte sind für rezentes marines OM bekannt. Für das Bitumen wurden δD-Werte um -141‰ gefunden, jedoch läßt sich partieller Isotopenaustausch bei der Extraktion nicht völlig ausschließen.

Der größte Teil des OM von in Gagat umgewandelten Treibholzresten dürfte frühdiagenetisch in Form lipidreicher Humussubstanzen aus dem umgebenden Sediment eingewandert sein. Gagat korreliert daher ebenfalls im $\delta^{13}C$ mit dem sedimentorganischen Material.

Die Ölschiefer unterscheiden sich von den angrenzenden nichtbituminösen Gesteinen vor allem durch höheren SiO_2- und geringeren Al_2O_3- sowie Mn-Gehalt. Mit steigendem Pyritanteil nimmt der Fe-Gehalt zu. Der Pyritgehalt der Schiefer, im Mittel 5,1%, richtet sich weder nach dem $\delta^{13}C$ des OM noch nach dem org.C-Gehalt. Rund zwei Drittel des Gesamteisens liegt als Pyrit vor, hiervon dürfte ein Drittel aus dem Meerwasser zugeführt worden sein.

Denn nur das Einfache können wir zu verstehen hoffen,
und in der Naturforschung liegt die Einfachheit,
wenn es sie überhaupt gibt, im Gegenstand
und nicht in der Methode.

C.F.v.Weizäcker

11 ZUSAMMENSTELLUNG DER MESSDATEN

LITHOLOGISCHE ABKÜRZUNGEN

Ah Aufarbeitungshorizont
Bh Bioturbationshorizont
bK bituminöser Kalk
bS bituminöser Schiefer (Tonstein, Tonmergel oder Mergel)
gM grauer Tonmergel oder Mergel (nichtbituminös)
nK nichtbituminöser Kalk, z.T. konkretionär
nT nichtbituminöser Tonstein
Ps Posidonienschill-Lage (bituminös)

STRATIGRAPHISCHE ABKÜRZUNGEN

Ot	Opalinuston	Württemberg
J	Jurensismergel	
V	Variabilismergel	
P	Posidonienschiefer	
S	Schlackenbank	
OSt	Oberer Stein	
St	Steinplatte	
USt	Unterer Stein	
F	Fleins	
A	Aschgraue Mergel	
T	Tafelfleins	
B	Blaugraue Mergel	
DB	Dunkle Bank	Franken
Mb	Monotisbänke	
AM	Altdorfer Marmor	
H	Höckerbank	
Sk	Siemensiknollen	
At	Amaltheenton	

Weitere Meßergebnisse sind Tab.2, 5, 6, 10 und Abb.26 sowie KÜSPERT (1977) zu entnehmen.

BOHRUNG 1002 Zimmern

Probe	% Karbonat	% org.C	% Extrakt	% Extr/org.C	$\delta^{13}C$ Karbonat	$\delta^{13}C$ Kerogen	$\delta^{13}C$ Extrakt	Lithologie	Stratigraphie	Teufe (m)
343	6,1	1,3	0,11	8,6	-1,1	-28,4	-28,4	nT	Ot	21,20
341	5,5	0,9	0,11	11,7	-1,6	-27,6	-27,9	nT	Ot	22,60
346	45,7	0,5	0,07	15,2	-1,6	-27,2	-27,9	gM	J	25,85
344	38,1	0,5	0,06	12,8	-0,6	-27,4	-27,9	gM	J	26,35
345	75,0	0,2	0,03	13,6	-1,9	-27,4	-28,6	nK	J	26,60
311	32,7	6,4	0,67	10,4	+1,0	-28,9	-28,9	bS	P	28,20
319	31,4	7,0	0,75	10,8	+0,4	-28,8	-28,9	bS	P	28,80
318	46,8	6,0	0,65	10,8	-0,1	-29,2	-29,4	Ps	P	29,95
320	36,7	11,0	1,09	9,9	-0,6	-29,3	-29,5	bS	P	30,85
323	74,8	1,6	0,18	11,3	-1,8	-28,2	-28,8	bK	S	32,00
314	41,3	8,8	0,96	11,0	+1,3	-27,9	-28,3	bS	P	32,80
312	44,2	10,9	1,17	10,6	+1,4	-27,5	-28,0	bS	P	33,60
324	84,5	1,5	0,13	8,7	-1,5	-26,8	-27,6	bK	OSt	34,35
313	35,6	8,6	0,99	11,5	+0,3	-27,7	-28,7	bS	P	34,80
322	80,0	1,9	0,19	10,0	-0,9	-27,9	-28,9	bK	St	35,10
315	27,7	13,0	1,50	11,5	-1,7	-31,0	-31,0	bS	P	35,70
321	87,9	1,8	0,14	7,8	-9,0	-30,9	-30,9	bK	USt	36,45
317	19,4	11,1	1,16	10,5	-2,0	-31,7	-31,9	bS	P	36,75
316	17,7	8,6	0,93	10,9	-1,0	-31,5	-31,3	bS	P	37,40
342	25,8	0,6	0,13	20,3	+0,4	-27,5	-28,2	gM	A	38,35
340	30,5	3,3	0,42	12,7	+1,3	-28,4	-29,1	bS	T	39,10
347	36,0	0,3	0,08	26,7	-0,1	-26,6	-28,3	gM	B	39,45
349	32,6	0,3	0,09	33,3	-0,2	-26,1	-28,3	gM	B	40,35

BOHRUNG 1005 Nürtingen

Probe	% Karbonat	% org.C	% Extrakt	% Extr/org.C	$\delta^{13}C$ Karbonat	$\delta^{13}C$ Kerogen	$\delta^{13}C$ Extrakt	Lithologie	Stratigraphie	Teufe (m)
253	5,9	0,8	0,07	9,2	-0,9	-26,9	-27,8	nT	Ot	52,35
252	6,5	0,9	0,07	8,1	-1,1	-27,7	-28,1	nT	Ot	53,35
247	37,4	0,9	0,07	7,8	+0,6	-28,2	-28,7	gM	J	59,65
246	21,9	3,3	0,25	7,5	+0,8	-29,4	-29,5	bS	V	60,10
243	84,9	0,2	0,07	35,9	+0,8	-27,4	-28,9	nK	V	61,40
242	47,0	0,6	0,08	14,5	+1,0	-27,8	-28,6	gM	V	61,60
240	43,5	0,7	0,07	10,4	+1,0	-27,8	-28,7	gM	V	62,60
239	38,2	8,9	0,91	10,1	+1,0	-29,1	-29,5	bS	P	63,50
237	39,2	7,8	0,98	12,5	+1,2	-29,2	-29,7	bS	P	64,55
235	39,3	6,8	1,02	15,1	+0,8	-29,4	-29,7	bS	P	65,55
233	30,9	8,5	0,96	11,2	+1,1	-29,2	-29,5	bS	P	66,40
230	31,6	4,2	0,49	11,8	+2,2	-28,0	-28,6	Bh	P	67,25
228	26,8	5,7	0,74	13,0	+2,1	-27,3	-29,0	bS	P	67,80
226	31,1	12,7	1,35	10,7	+0,5	-28,7	-29,9	bS	P	68,30
224	51,1	7,1	1,32	18,6	+0,4	-30,2	-31,1	bS	P	68,60
223	26,2	17,6	1,86	10,6	-1,9	-31,8	-31,1	bS	P	68,95
221	24,5	10,8	1,41	13,0	-3,1	-32,4	-31,8	bS	P	69,30
220	15,6	10,8	1,24	11,5	-3,0	-32,4	-32,2	bS	P	69,85
217	14,8	2,4	0,32	13,7	+1,6	-28,3	-29,6	bS	P	70,45
215	22,0	0,6	0,08	13,2	+1,4	-27,3	-28,9	gM	A	70,75
212	18,9	6,2	0,60	9,7	+1,0	-29,7	-29,8	bS	T	71,35
211	29,8	0,4	0,08	22,2	+1,1	-27,5	-28,8	gM	B	71,60

BOHRUNG 1001 Dotternhausen

(a) aus: KUSPERT (1977) (b) org.C-gesamt

TRIMEUSEL

(c) m unter Hauptphosphoritlage

STEINGRABEN

(d) m unter Oberkante AM

Probe	% Karbonat	% org.C	% Extrakt	% Extr/org.C	$\delta^{13}C$ Karbonat	$\delta^{13}C$ Kerogen	$\delta^{13}C$ Extrakt	Lithologie	Stratigraphie	Teufe (m)
21/10	29,9[a]	-	-	-	-0,2[a]	-26,9[b]	-	gM	Ot	32,30
22/29	5,9	-	-	-	-2,0	-27,9	-	nT	Ot	33,60
23/25	37,9	-	-	-	-0,5	-27,2	-	gM	J	34,40
23/95	82,1	-	-	-	-2,3	-26,1	-	nK	J	35,10
26/03	52,6	-	-	-	+0,4	-29,1	-	Ps	P	37,65
28/81	80,7	-	-	-	-0,8	-28,8	-	bK	S	40,10
30/56	34,2	-	-	-	+1,9	-27,7	-	bS	P	42,15
31/40	33,3	-	-	-	+0,2	-28,2	-	bS	P	43,00
31/64	85,1	-	-	-	-1,0	-27,7	-	bK	St	43,25
32/90	92,0	-	-	-	-7,4	-30,9	-	bK	USt	44,45
33/21	18,4	-	-	-	-3,4	-32,2	-	bS	P	44,80
34/27	16,4	-	-	-	-2,3	-31,8	-	bS	P	45,75
34/44	-	-	-	-	-0,9	-31.5	-	bS	P	45,90
34/55	-	-	-	-	+0,6	-28,4	-	Ps	F	46,05
34/60	-	-	-	-	+0,6	-29,5	-	bS	P	46,10
34/65	-	-	-	-	+1,5	-28,9	-	Bh	P	46,15
34/73	-	-	-	-	+1,5	-29,1	-	bS	P	46,25
35/55	35,9	-	-	-	+0,5	-26,9	-	gM	A	47,00
36/27	23,5	-	-	-	+1,2	-28,6	-	bS	T	48,30
38/37	82,5	-	-	-	-4,5	-26,2	-	nK	B	49,95
38/61	39,2	-	-	-	-0,4	-27,2	-	gM	B	50,20
74	62,3	3,7	-	-	+1,1	-28,6[b]	-	bS	V	1,50[c]
73	41,2	7,8	-	-	+0,7	-29,4	-	bS	P	2,40
72	48,0	2,3	-	-	+0,1	-28,4	-	bS	P	4,45
71	83,2	3,3	-	-	-0,8	-26,6	-	bK	DB	5,20
70	39,6	11,3	-	-	+0,2	-29,3	-	bS	P	5,90
69	88,6	1,5	-	-	-2,5	-29,1	-	bK	Mb	8,05
68	42,2	10,5	-	-	+0,6	-29,2	-	bS(Ps)	P	8,75
64	38,3	8,2	-	-	+1,3	-28,9	-	bS	P	9,45
63	55,4	5,8	-	-	+0,3	-27,4	-	Ah	P	9,65
62	88,0	2,5	-	-	-5,3	-28,9	-	bK	H	9,80
60	25,8	9,8	-	-	-1,6	-29,6	-	bS	P	10,70
59	74,6	3,4	-	-	-8,2	-31,5	-	bK	USt?	11,35
58	14,3	15,6	-	-	-1,9	-31,5	-	bS	P	11,60
57	28,0	11,8	-	-	-4,3	-31,6	-	bS	P	11,90
56	83,9	2,9	-	-	-4,8	-30,3	-	bK	Sk	12,30
55	29,7	9,1	-	-	-2,0	-31,2	-	Ah	P	12,40
54	52,3	12,5	-	-	-4,1	-28,6	-	bS	P	12,45
66	0,0	2,3	-	-	-	-28,6	-	Lehm	P	12,50
53	19,0	16,9	-	-	-0,1	-29,5	-	bS	P	12,60
52	6,9	0,7	-	-	-3,5	-26,5	-	nT	At	12,95
109	87,3	1,7	0,09	5,3	-3,8	-28,2	-28,9	bK	AM	0,065[d]
108	78,4	5,0	0,10	2,0	-6,4	-27,9	-28,3	Ah	P	0,18
107	86,5	2,7	0,11	3,9	+1,5	-26,2	-27,1	bK	H?	0,25
106	55,3	3,3	0,11	3,3	-3,7	-26,3	-27,7	bS	P	0,325
105	87,9	1,5	0,07	4,7	+1,8	-28,4	-27,9	bK	P	0,405
104	70,7	3,9	0,15	3,9	-6,6	-27,9	-28,3	bS	P	0,50
860	-	-	-	-	-	-29,0	-	bS	P	0,51
861	-	-	-	-	-	-30,3	-	Ah	P	0,53
103	59,3	3,2	0,15	4,7	-8,8	-30,3	-29,3	Ah	P	0,53
862	-	-	-	-	-	-31,7	-	bS	P	0,55
102	87,7	1,6	0,09	5,7	-1,7	-28,2	-28,6	bK	Sk	0,605
101	15,6	8,8	0,33	3,7	-1,6	-29,4	-29,1	bS	P	0,705
100	1,5	1,0	0,08	7,6	-5,6	-25,4	-28,7	nT	At	0,86

Probe	$\delta^{13}C$ org.C	Lithologie	Position
MÖSSINGEN			
325	-27,6	bS	1,07[a]
326	-27,9	Bh	1,05
327	-27,7	bS	1,03
(a) m über Mitte USt			
AUFKIRCHEN			
11	-26,5	bK	0,29[a]
9	-28,2	bK	0,16
7	-30,9	bK	0,00
KRICKELSDORF			
82	-27,7	Lehm	2,90[b]
81	-32,2	bS	2,70
80	-28,3	Lehm	2,50
79	-32,3	bS	2,30
77	-29,1	bS	0,80
(b) m über Epsilon-Basis			
JOUY AUX ARCHES			
572	-26,3	bS	5,30[c]
573	-26,8	bS	5,10
571	-28,4	bS	3,10
570	-28,9	bS	1,35
(c) m über oberster Spinatusbank			
GIPF			
560	-32,0	bK	0,90[c]
562	-32,3	bS	0,65
561	-27,5	bS	0,35

Probe	$\delta^{13}C$ org.C	Position
WHITBY		
7-72	-28,6	2,0[d]
7-64	-27,0	6,6
7-63	-27,4	8,0
7-53	-28,2	14,4
7-49	-27,8	24,5
7-47	-27,4	30,7
7-45	-27,6	35,3
7-41	-27,8	47,8
7-38	-27,8	52,1
7-36	-30,6	53,7
7-34	-31,6	56,4
7-32	-30,3	58,8
7-31	-27,5	60,0

(d) ca. m unter Oberkante von Schicht 72 (Pr.-Nr. wie Schichtnummerierung durch HOWARTH 1962).
Alle Proben bS bzw. nT

Probe	$\delta^{13}C$ org.C	Position
MENDE		
778	-29,0	8,30[e]
530	-28,4	7,75
770	-28,7	5,00
771	-26,5	1,00
523	-27,9	6,55
522	-28,9	6,10
521	-28,7	5,95
519	-30,0	5,70
517	-28,8	5,40
516	-30,4	5,30
514	-31,1	4,40
512	-32,0	3,15
508	-31,4	2,05
506	-31,0	1,70
504	-28,3	0,20

(e) m über Toarcium-Basis
504-523: St. Etienne du Valdonnez
771-778: Truc de Balduc
770 u. 778: bS, alle anderen Proben: bK

Probe	% Karbonat	% org.C	$\delta^{13}C$ Karbonat	$\delta^{18}O$ Karbonat	$\delta^{13}C$ org.C	Lithologie	Teufe (m)
BOHRUNG 1006 Gammelshausen							
10/83	42,6[i]	-	+1,9[i]	-6,2[i]	-28,1	bS	39,85[f]
12/41	23,1	-	-5,7	-5,6	-33,3	bS	41,40[g]
12/64	30,1	-	-7,0	-5,6	-32,6	bS	41,65[g]
12/91	27,2	-	-5,7	-5,9	-32,2	bS	41,90[g]
(f) 0,4 m über OSt, (g) Unterer Schiefer (i) aus: KOSPERT (1977)							
GRUBE GEORG FRIEDRICH							
550	3,1	22,3	-3,6	-	-31,6	bS	-
551	86,4	2,9	-16,9	-	-31,7	bK	-
552	20,1	14,4	-2,1	-	-29,7	bS	-
ST. NICOLAS							
S 2	21,3	0,1	-0,9	-3,3	-24,4	gM	1,35[h]
S 4	25,4	0,1	-0,1	-3,1	-24,5	gM	0,95
S 6	37,0	0,1	-0,2	-3,1	-25,3	gM	0,60
S 8	22,0	0,2	-1,3	-4,3	-24,9	gM	0,35
S10	24,0	0,1	-1,1	-	-24,9	gM	0,15
S12	38,6	0,1	-0,9	-4,7	-24,2	gM	-0,10

S 2 - S10: tenuicostatum-Zone
S12: oberstes Pliensbachium
(h) m über Toarcium-Basis

BELEMNITEN

Probe	$\delta^{13}C$ Belemn.	$\delta^{18}O$ Belemn.	$\delta^{13}C$ Nebengestein	Stratigr.	Lokalität
B 22	+2,8	-0,6	+0,5	untere Schlackenb.	Mössingen
B 23	+2,0	-6,7	+0,2	2 m über OSt	dto.
B 19	+3,1	-2,8	+1,6	0,5 m über OSt	dto.
B 3	+4,4	-0,7	+1,9	0,3 m über OSt	Dotternhausen
B 18	+3,0	-2,9	+2,0	0,3 m über OSt	Mössingen
B 21	+3,4	-1,6	+1,4	OSt	dto.
B 20	+3,7	-1,7	+1,7	dicht unter OSt	Holzmaden
B 17	+3,4	-1,1	+1,7	dicht unter OSt	dto.
B 16	+1,0	-2,1	-3,7	Unterer Schiefer ?	Frittlingen
B 4	+2,8	0,0	+0,9	Oberkante Fleins	Dotternhausen
B 11	+2,8	-0,2	+1,2	Tafelfleins	Hechingen
B 12	-1,6	-4,2	-8,8	Ah, Oberkante v. A	Etzelsdorf
B 13	+1,6	-1,0	-8,8	dto.	dto.
B 14	+1,9	-1,2	-8,8	dto.	dto.
BS 2	+0,3	-0,4	-0,9	gM, tenuicostatum-	St. Nicolas
BS 4	+1,2	-0,3	-0,1	dto. Zone[a]	dto.
BS6a	+2,2	+0,1	-0,3	dto.	dto.
BS6b	+2,4	+0,4	-0,3	dto.	dto.
BS 8	+1,4	+0,5	-1,3	dto.	dto.
BS10	+1,0	+0,3	-1,1	dto.	dto.

Nebengesteinswerte interpoliert. Weitere Proben siehe KÖSPERT (1977)
(a) Einordnung siehe Gesteinsproben

ELEMENTARZUSAMMENSETZUNG UND δD VON ÖLSCHIEFER-KEROGENEN,
PYRITGEHALT DER SCHIEFER, PRISTAN- UND PHYTANKONZENTRATION

PROBE	H/C[b]	O/C[b]	N/C[b]	Pyrit (%)	Py/C[c]	δD	Pr/Ph	Pr / n-C_{17}	Ph / n-C_{18}	Pr+Ph / n-Alk.	
311	1,31	0,07	0,019	5,0	0,85	-106	-	-	-	-	BOHRUNG 1002
319	-	-	-	-	-	-	1,42	1,28	0,89	0,24	
318	1,29	0,08	0,019	3,8	0,69	-114	1,33	1,28	1,04	0,27	
314	1,25	0,10	0,017	5,1	0,64	-118	1,68	0,84	0,76	0,20	
312	1,23	0,08	0,017	5,7	0,57	-115	-	-	-	-	
313	1,31	0,10	0,018	6,3	0,81	-114	-	-	-	-	
315	1,31	0,08	0,019	4,1	0,35	-116	1,20	1,42	1,51	0,37	
317	1,31	0,09	0,020	6,4	0,63	-111	-	-	-	-	
316	1,37	0,09	0,019	6,6	0,84	-103	-	-	-	-	
237	1,23	0,03	0,022	4,2	0,59	-109	1,69	1,57	1,15	0,34	BOHRUNG 1005
233	1,31	0,05	0,021	4,6	0,60	-113	1,42	1,06	0,91	0,27	
230	1,27	0,14	0,018	5,3	1,41	-113	1,39	1,02	0,74	0,23	
228	1,25	0,06	0,018	4,7	0,92	-108	1,46	1,03	0,75	0,27	
224	-	-	-	-	-	-	1,53	2,79	1,80	0,52	
223	1,32	0,05	0,020	4,6	0,29	-114	-	-	-	-	
221	1,32	0,08	0,021	5,1	0,53	-110	1,58	1,67	1,27	0,41	
220	1,25	0,07	0,021	6,9	0,70	-103	1,27	1,58	1,40	0,48	
217	1,22	0,13	0,019	2,7	1,27	-107	1,49	2,20	1,20	0,45	

(b) Atomverhältnis, (c) Gewichtsverhältnis im Kerogenkonzentrat

ÖLSCHIEFEREXTRAKT-FRAKTIONEN - BOHRUNG 1005

Probe	GKW (%)	GKW $\delta^{13}C$	AKW (%)	AKW $\delta^{13}C$	NSO (%)	NSO $\delta^{13}C$	Asph (%)	Asph $\delta^{13}C$
237	29,5	-30,3	16,4	-29,7	32,4	-29,5	21,7	-28,9
233	27,6	-29,9	22,1	-29,1	31,7	-28,9	18,6	-28,6
230	33,2	-29,1	21,6	-28,4	25,4	-28,1	19,8	-27,8
228	29,7	-29,9	17,1	-29,1	27,3	-28,8	25,9	-28,3
224	39,8	-31,9	17,7	-31,0	27,5	-30,7	15,0	-30,0
221	30,1	-32,5	22,7	-31,8	32,1	-31,5	15,1	-31,0
220	29,9	-33,0	21,8	-32,5	31,2	-31,6	17,1	-31,6
217	27,7	-30,8	18,6	-29,6	25,8	-29,4	27,9	-28,5

ELEMENTAR- und ISOTOPENZUSAMMENSETZUNG von GAGAT

Probe	H/C[a]	O/C[a]	N/C[a]	Asche/C[b]	$\delta^{13}C$ Gagat	$\delta^{13}C$ Nebengest.[c]	Nebengest.	Stratigr.	Lokalität	Bemerk.
1	1,10	0,11	0,016	0,02	-24,6	-28,9	Ah	Oberepsilon	Weilheim/T.	δD:-111
2	-	-	-	-	-25,8	-29,2	bK	dto.	dto.	Konkretion
3	-	-	-	-	-25,7	-28,2	bS	Mitteleps.	Aufkirchen	verwitt.
25	-	-	-	-	-24,4	-26,3	bS	falcifer	Teufelsgraben[d]	-
50	-	-	-	-	-30,3	-31,5	bS	dto.	Unterstürmig	verw.
51	1,09	0,16	0,012	0,02	-29,4	-31,2	Ah	tief. Eps.	Trimeusel	-
65	-	-	-	-	-25,2	-27,4	Ah	mittl. Eps.	dto.	verwittert
67	0,86	0,28	0,067	0,04	-29,3	-28,6	bS	tief. Epsilon	dto.	dto.
83	0,86	0,38	0,021	0,15	-29,4	-32,2	bS	dto.	Krickelsd.	dto.
97	-	-	-	-	-24,8	-28,2	bS	tenuicostat.	Steingrab.	dto.
98	-	-	-	-	-25,7	-27,9	Ah	falcifer	dto.	dto.
99	-	-	-	-	-26,3	-28,4	bK	dto.	dto.	dto.
110	-	-	-	-	-25,2	-28,2	Ah	Oberepsilon	Gersberg[d]	dto.
113	-	-	-	-	-26,4	-28,2	bS	tenuicostatum	dto.	-
114	-	-	-	-	-24,5	-28,2	bS	Oberepsilon	Gomaringen	-
115	1,11	0,06	0,014	0,01	-24,6	-27,9	bS	Mitteleps.	Hechingen	-
116	1,10	0,11	0,013	0,04	-26,6	-28,3	bK	dto.	Wasseralfingen	-
333	1,08	0,08	0,018	0,03	-29,5	-31,7	bS	10cm unt.USt	Dotternh.	δD:-117
334	1,10	0,08	0,053	0,06	-32,1	-31,6	bS	75cm unt.USt	dto.	δD:-117
335	1,17	0,06	0,013	0,01	-27,9	-31,4	bS	100cm unt.USt	dto.	-
336	-	-	-	-	-26,0	-28,4	Ps	Fleins	dto.	-
338	1,11	0,08	0,014	0,01	-25,7	-27,8	bS	höh. Mitteleps.	dto.	δD:-117
339	-	-	-	-	-25,3	-27,5	bS	dto.	dto.	-
340	-	-	-	-	-27,7	-32,1	bS	unter USt	Holzmaden	-
443	1,17	0,07	0,015	0,01	-26,8	-29,2	bS	70cm üb.USt	Dotternhausen	-
444	1,16	0,08	0,014	0,02	-27,0	-29,0	bS	75cm üb.USt	dto.	-
445	1,14	0,08	0,013	0,09	-25,6	-27,8	bS	oberhalb St	dto.	-

(a) Atomverhältnis, (b) Gewichtsverhältnis, (c) Kerogen bzw. org.C, Werte interpol.

(d) Profil siehe URLICHS (1971)

HAUPTELEMENTE (%) Bohrungen 1002 und 1005

Probe	K_2O[a]	Na_2O[a]	MgO[a]	Al_2O_3[a]	Fe_2O_3[a]	SiO_2[a]	TiO_2[a]	CaO[b]	Glüh-verl.[b]	Lith.	Strat./ Fazies
253	3,9	1,1	2,9	26,4	7,7	56,9	1,1	3,7	13,4	nT	Ot
252	3,7	1,0	2,7	26,8	7,4	57,2	1,2	4,4	13,4	nT	Ot
344	4,1	1,3	6,3	22,9	10,9	53,3	1,2	21,4	24,3	gM	J
247	4,5	1,1	4,0	22,1	7,8	59,2	1,3	21,9	21,2	gM	J
242	4,5	1,5	4,4	19,8	6,4	62,0	1,4	28,0	22,0	gM	V
239	3,6	0,7	2,7	18,0	8,7	65,4	0,8	24,5	28,4	bS	P/C
235	4,5	0,4	3,3	18,1	10,8	61,7	1,2	23,0	27,5	bS	P/C
233	3,9	1,5	3,1	19,4	9,5	61,5	1,0	22,7	26,1	bS	P/C
230	3,9	2,3	4,8	17,0	8,8	62,3	0,9	17,3	21,8	Bh	P/B
228	4,1	1,0	3,9	19,7	8,6	61,7	1,0	17,1	23,7	bS	P/B
226	4,6	1,4	3,0	18,7	9,1	61,8	1,4	20,4	32,6	bS	P/B
224	4,4	4,8?	5,2	16,3	8,0	59,9	1,4	30,1	28,9	bS	P/A
221	3,7	1,4	2,8	17,9	8,9	64,1	1,1	14,7	28,6	bS	P/A
220	3,9	1,7	2,7	18,0	10,3	62,3	1,1	9,7	26,3	bS	P/A
317	4,2	1,3	3,3	18,4	10,5	61,1	1,2	10,5	29,8	bS	P/A
217	4,3	1,5	2,7	21,5	7,2	61,7	1,1	8,3	18,5	bS	P
215	4,9	0,9	3,4	20,9	7,0	61,7	1,1	12,9	15,3	gM	A
212	4,6	1,9	3,0	20,7	7,5	61,1	1,1	11,2	22,8	bS	T
211	4,2	1,2	4,0	20,9	9,7	58,9	1,0	16,0	22,0	gM	B
106[c]	4,1	0,2	11,3	18,5	16,7	48,3	0,9	25,6	30,7	bS	P

(a) umgerechnet auf $K_2O+Na_2O+MgO+Al_2O_3+Fe_2O_3+SiO_2+TiO_2 = 100\%$

(b) bezogen auf Gesamtgestein, (c) Steingraben

SPURENELEMENTE (ppm) Bohrungen 1002 und 1005

Probe	Sr	Mn	Rb	Zr	Ni	Cr	Rb[d]	Zr[d]	Ni[d]	Cr[d]	Lith.	Strat./ Fazies
253	263	700	129	126	153	87	156	152	185	105	nT	Ot
252	1048	1420	86	145	115	49	105	176	140	60	nT	Ot
344	549	1530	76	79	99	41	140	145	182	76	gM	J
247	684	1680	69	114	59	46	121	200	104	81	gM	J
242	715	410	75	114	42	42	150	228	84	84	gM	V
239	1273	480	54	158	63	32	115	335	134	68	bS	P/C
235	456	440	64	180	67	45	129	364	135	91	bS	P/C
233	1181	450	71	221	133	63	139	432	260	123	bS	P/C
230	477	580	113	138	104	62	186	227	171	102	Bh	P/B
228	1813	530	81	214	39	36	137	361	66	61	bS	P/B
226	1286	480	53	330	103	39	113	702	219	83	bS	P/B
224	2769	740	-	256	41	19	-	624	100	46	bS	P/A
221	664	480	65	136	61	34	115	240	108	60	bS	P/A
220	322	430	79	137	61	46	123	214	95	72	bS	P/A
317	494	480	77	133	90	52	129	223	151	87	bS	P/A
217	1800	580	90	200	50	54	123	273	68	74	bS	P
215	1504	1260	102	207	74	61	142	288	103	85	gM	A
212	1010	510	99	164	182	74	150	248	276	112	bS	T
211	240	510	128	119	92	85	206	192	148	137	gM	B
106[c]	624	3600	55	78	58	18	126	178	133	41	bS	P

(c) Steingaben, (d) umgerechnet auf CaO-freien Glührückstand

12 LITERATUR

ABELSON, P.H., HOERING, T.C. (1960): The biogeochemistry of the stable isotopes of carbon.
Carnegie Inst. Wash. Yb. 59, 158-165

AIZENSHTAT, Z., BAEDECKER, M.J., KAPLAN, J.R. (1973): Distribution and diagenesis of organic compounds in JOIDES sediment from Gulf of Mexico and western Atlantic.
Geochim. Cosmochim. Acta 37, 1881-1898

ALBRECHT, P. (1969): Constituants organiques des roches sédimentaires.
Thèse, Univ. Strasbourg

ALDINGER, H. (1965): Zur Ökologie und Stratinomie der Fische des Posidonienschiefers (Lias Epsilon).
Senck. leth. 46 a, 1-12

ALPERN, B. (1970): Classification pétrographique des constituantes organiques fossiles des roches sédimentaires.
Rev. Inst. Fr. Pétr. 25, 1233-1267

ALPERN, B. (ed) (1975): Pétrographie de la matière organique des sédiments, relations avec la paleotempérature et le potentiel pétrolier. Colloque international, Paris 1973. C.N.R.S., Paris, 278 pp.

ALPERN, B., DURAND, B., DURAND-SOURON, C. (1978): Propriétés optiques de résidus de la pyrolyse de kérogènes.
Rev. Inst. Fr. Pétr. 33, 867-889

ALPERN, B., CHEYMOL, D. (1978): Réflectance et fluorescence des organoclastes du Toarcien du Bassin de Paris en fonction de la profondeur et de la température.
Rev. Inst. Fr. Pétr. 33, 515-535

ANDERSEN, N.R., MALAHOFF, A. (eds) (1977): The fate of fossil fuel CO_2 in the ocean.
Plenum Press, New York

ANDERSON, T.F. (1969): Self-diffusion of carbon and oxygen in calcite by isotope exchange with carbon dioxide.
J. Geophys. Res. 74, 3918-3932

ANDERSON, T.F., Cole, S.A. (1975): The stable isotope geochemistry of marine coccoliths: A preliminary comparison with planktonic foraminifera.
J. Foram. Res. 5, 188-192

ANDERSON, T.F., SCHNEIDERMAN, N. (1973): Stable isotope relationships in pelagic limestones from the central Caribbean. Leg 15, Deep Sea Drill. Project.
Init. Rep. DSDP 15, 795-803

ANONYM (1972): International handbook of coal petrography. Int. Committee for Coal Petr. (ed). 2. ed., Centre National Recherche Scientifique, Paris.
Suppl.: 1971, 1975

ARPINO, P. (1973): Les lipides de sédiments lacustres eocenes.
Sci. Geol., Mem. 39,1-107 (thèse, Univ. Strasbourg)

ARPINO, P., OURISSON, G. (1971): Interactions between rock and organic matter. Esterification and transesterification induced in sediments by methanol and ethanol.
Anal. Chem. 43, 1656-1657

BAERTSCHI, P. (1952): Die Fraktionierung der Kohlenstoffisotopen bei der Absorption von Kohlendioxyd.
Helv. Chim. Acta 35, 1030-1036

BAERTSCHI, P. (1953): Die Fraktionierung der natürlichen Kohlenstoffisotopen im Kohlendioxydstoffwechsel grüner Pflanzen.
Helv. Chim. Acta 36, 773-781

BAERTSCHI, P. (1957): Messung und Deutung relativer Häufigkeitsvariationen von 18-O und 13-C in Karbonatgesteinen und Mineralien.
Schweiz. Min. Petr. Mitt. 37, 73-152

BAILEY, N.J.L., KROUSE, H.R., EVANS, C.R., ROGERS, M.A. (1973): Alteration of crude oil by waters and bacteria - Evidence from geochemical and isotope studies.
Am. Ass. Petr. Geol. Bull. 57, 1276-1290

BAJOR, M., ROQUEBERT, M.-H., VAN DER WEIDE, B.M. (1969): Transformation de la matière organique sédimentaire sous l'influence de la température.
Bull. Centre Rech. Pau - SNPA 3,1,113-124

BAKER, D.R., FERGUSON, W.S. (1965): Stable carbon isotopes in petroleum and sediment hydrocarbons from Cherokee petroleum province (abs.).
Geol. Soc. Am. Spec. Paper 82, 7

BAKER, E.W., SMITH, G.D. (1974): Pleistocene changes in chlorophyll pigments, in: TISSOT & BIENNER (eds): Adv. Org. Geochem. 1973.
Editions Technip, Paris, pp. 649-660

BARGHOORN, E.S., KNOLL, A.H., DEMBICKY, H., MEINSCHEIN, W.G. (1977): Variation in stable carbon isotopes in organic matter from the Gunflint Iron Formation.
Geochim. Cosmochim. Acta 41, 425-430

BATHURST, R.G.C. (1971): Carbonate sediments and their diagenesis.
Elsevier Publ. Co., Amsterdam

BAUSCH, W., HOEFS, J. (1972): Die Isotopenzusammensetzung von Dolomiten und Kalken aus dem süddeutschen Malm.
Contrib. Mineral. Petrol. 37, 121-130

BAYER, W. (1978): Geochemische Untersuchungen an Posidonienschiefern Schwabens.
Diss., Univ. Tübingen

BAYLISS, G. (1968): The formation of pristane, phytane and related isoprenoid hydrocarbons by the thermal degradation of chlorophyll.
155th Am. Chem. Soc. Nat. Meet. Div. Petr. Chem. Preprint, F 117-131

BEHRENS, E.W., FRISHMAN, S.A. (1971): Stable carbon isotopes in blue-green algal mats.
J. Geol. 79, 94-100

BENDER, M.M. (1971): Variations in the 13-C/12-C ratios of plants in relation to the pathway of photosynthetic carbon dioxide fixation.
Phytochemistry 10, 1239-1244

BENDER, M.M., ROUHANI, J., VINES, H.M., BLACK JR., C.C. (1973): 13-C/12-C ratio changes in Crassulacean acid metabolism plants.
Plant Physiol. 52, 427-430

BENDORAITIS, J.G., BROWN, B.L., HEPNER, L.S. (1963): Isolation and identification of isoprenoids in petroleum.
Proc. 6th World Petr. Congr., section 5, Paper 15

BERGER, W.H. (1979): Stable isotopes in foraminifera. Foraminiferal ecology and paleoecology, SEPM Short Course No. 6 pp.156-197

BERGER, W.H., DIESTER-HAASS, L., KILLINGLEY, J.S. (1978a): Upwelling off North-West Africa: The Holocene decrease as seen in carbon isotopes and sedimentological indicators.
Oceanol. Acta 1, 3-7

BERGER, W.H., KILLINGLEY, J.S., VINCENT, E. (1978b): Stable isotopes in deep-sea carbonates: Box Core ERDC-92, West Equatorial Pacific.
Oceanol. Acta 1, 203-216

BERNER, R.A. (1970): Sedimentary pyrite formation.
Am. J. Sci. 268, 1-23

BERNER, R.A. (1971): Principles of Chemical Sedimentology.
McGraw-Hill Book Company, New York

BERNOULLI, D., JENKYNS, H.C. (1974): Alpine, Mediterranean and Central Atlantic Mesozoic facies in relation to the early evolution of the Thethys; in: DOTT & SHAVER (eds): Modern and ancient geosynclinal sedimentation.
Soc. Econ. Paleont. Miner. Spec. Publ. 19, 129-160

BIGELEISEN, J. (1949): The relative reaction velocities of isotopic molecules.
J. Chem. Phys. 17, 675-678

BIGELEISEN, J., MAYER, M.G. (1947): Calculation of constants for isotopic exchange reactions.
J. Chem. Phys. 15, 261-267

BITTERLI, P. (1963a): Aspects of the genesis of bituminous rock sequences.
Geologie en Mijnbouw 42, 183-201

BITTERLI, P. (1963b): On the classification of bituminous rocks of Western Europe.
Proc. 6th World Petr. Congr., section 1, paper 30, pp. 155-165

BKB & VEBA (1977): Siehe Braunschweigische Kohlen-Bergwerke...

BLACK, CC., BENDER, M.M. (1976): δ13-C values in marine organism from the Great Barrier Reef.
Austral. J. Plant Physiol. 3, 25-32

BLUMER, M., GUILLARD, R.R.L., CHASE, T. (1971): Hydrocarbons of marine phytoplankton.
Mar. Biol. 8, 183-189

BLUMER, M., MULLIN, M.M., THOMAS, D.W. (1964): Pristane in the marine environment.
Helgoländer Wiss. Meeresuntersuch. 10, 187-201

BLUMER, M., SNYDER, W.D. (1965): Isoprenoid hydrocarbons in recent sediments: Presence of pristane and probable absence of phytane.
Science 150, 1588-1589

BOERSMA, A., SHACKLETON, N., GIVEN, Q. (1979): Carbon and oxygen isotope records at DSDP site 384 (North Atlantic) and some Paleocene paleotemperatures and carbon isotope variations in the Atlantic Ocean.
Init. Rep. DSDP 43, 695-717

BOKHOVEN, D., THEEUWEN, H.H.J. (1956): Deuterium content of some natural organic substances.
Kon. Ned. Akad. Wet., Proc., Ser. B. 59, 78-83

BOSTICK, N.H. (1974): Phytoclasts as indicators of thermal metamorphism, Franciscan assemblage and Great Valley sequence (Upper Mesozoic), California.
Geol. Soc. Am. Spec. Paper 153, 1-18

BOSTICK, N.H., NICKSIC, C.P. (1975): Bibliography and index of coal and dispersed organic matter in sedimentary rocks: Petrography, catagenesis, relation to petroleum and natural gas, and geochemistry.
Illinois State Geol. Surv., Illinois Petr. 108, 1-92

BOTTINGA, Y. (1969): Calculated fractionation factors for carbon and hydrogen isotope exchange in the system calcite-carbon dioxide-graphite-methane-hydrogen-water vapour.
Geochim. Cosmochim. Acta 33, 49-64

BOWEN, R.N.C. (1964): Oxygen isotope palaeotemperature measurements on Mesozoic Belemnoidea and their importance in palaeoclimatic studies, in: COLOMBO & HOBSON (eds): Adv. Org. Geochem. 1962, Pergamon Press, Oxford, pp. 271-283

BOWEN, R.N.C. (1966): Paleotemperature Analysis.
Elsevier Publ. Co., New York

BRADLEY, W.H. (1966): Tropical lakes, copropel, and oil shale.
Geol. Soc. Am. Bull. 77, 1333-1338

BRADLEY, W H. (1970): Green River Oil Shale. Concept of origin extended.
Geol. Soc. Am. Bull. 81, 985-1000

BRAUNSCHWEIGISCHE KOHLEN-BERGWERKE (BKB), HELMSTEDT, VEBA-CHEMIE AG, GELSENKIRCHEN-BUER (1977): Wirtschaftliche Gewinnung und Verwertung von Posidonienschiefer des Untersuchungsgebietes Schandelah.
Bericht über die Untersuchungsphasen I+II (ET 3207)

BRAY, E.E., EVANS, E.D. (1961): Distribution of n-paraffins as a clue to recognition of source beds.
Geochim. Cosmochim. Acta 22, 2-15

BREGER, I.A. (ed) (1963): Organic Geochemistry. Earth Science Series, Monograph No. 16, Pergamon Press, Oxford

BRENNEKE, J.C. (1978): A comparison of the stable oxygen and carbon isotope composition of early Cretaceous and Late Jurassic carbonates from DSDP sites 105 and 367.
Init. Rep. DSDP 41, 937-950

BRENNER, K. (1976): Biostratinomische Untersuchungen im Posidonienschiefer (Lias epsilon, Unteres Toarcium) von Holzmaden (Württemberg, Süd-Deutschland).
Zbl. Geol. Paläont., Teil II, 223-226

BRENNER, K., SEILACHER, A. (1978): New aspects about the origin of the Toarcian Posidonia Shales.
N. Jb. Geol. Paläont. Abh. 157, 11-18

BRICKER, O.P. (ed) (1971): Carbonate Cements.
Johns Hopkins Univ. Studies Geology No. 19

BROCKAMP, B. (1944): Zur Paläogeographie und Bitumenführung des Posidonienschiefers im deutschen Lias.
Arch. Lagerstättenforsch. 77, 59 S.

BROECKER, W.S. (1973): Factors controlling CO_2 content in the oceans and atmosphere, in: WOODWELL & PECAN (eds): Carbon and the Biosphere.
AEC Symposium 30, 32-50

BROOKS, J.D., GOULD, K., SMITH, J.W. (1969): Isoprenoid hydrocarbons in coal and petroleum.
Nature 222, 257-259

BROOKS, P.W., MAXWELL, J.R. (1974): Early stage fate of phytol in a recently-deposited lacustrine sediment, in: TISSOT & BIENNER (eds): Adv. Org. Geochem. 1973.
Editions Technip, Paris, pp. 977-991

BROQUET, P., THOMAS, M. (1979): Quelques caractères géologiques et géochimiques des schistes bitumineux du Toarcien Franc-Comptois.
BCREDP 3, 265-280

BROWN, F.S., BAEDECKER, M.J., NISSENBAUM, A., KAPLAN, J.R. (1972): Early diagenesis in a reducing fjord, Saanich Inlet, British Columbia. III. Changes in organic constituents of sediment.
Geochim. Cosmochim. Acta 36, 1185-1203

BRUDER, H.J. (1968): Ökologische, geochemische und sedimentologische Untersuchungen im Lias zeta (Oberes Toarcium) Schwabens, mit Berücksichtigung des oberen Lias epsilon.
Arb. Geol.-Paläont. Inst. Univ. Stuttgart, N.S. 56, 165 S.

BRÜGEL, W. (1969): Einführung in die Ultrarotspektroskopie. Steinkopff, Darmstadt

BUNTEBARTH, G., GREBE, H., TEICHMÜLLER, M., TEICHMÜLLER, R. (1979): Inkohlungsuntersuchungen in der Forschungsbohrung Urach 3 und ihre geothermische Interpreation.
Fortschr. Geol. Rheinld. u. Westf. 27, 183-199

BURGESS, J.D. (1974): Microscopic examination of kerogen (dispersed organic matter) in petroleum exploration.
Geol. Soc. Am. Spec. Paper 153, 19-30

BUSH, P.R. (1970): A rapid determination method for carbonate and organic carbon.
Chem. Geol. 6, 59-62

CALDER, J.A., HORVATH, G.J., SHULTZ, D.J., NEWMAN, J.W. (1974): Geochemistry of the stable carbon isotopes in some Indian Ocean sediments.
Init. Rep. DSDP 26, 613-617

CALDER, J.A. PARKER, P.L. (1973): Geochemical implications of induced changes in 13-C fractionation by blue-green algae.
Geochim. Cosmochim. Acta 37, 133-140

CAMPOS, R., GOÑI, J. (eds) (1977): Advances in Organic Geochemistry 1975.
ENADIMSA, Madrid

CAMPOS, H.S., HALLAM, A. (1979): Diagenesis of English Lower Jurassic limestones as inferred from oxygen and carbon isotope analysis.
Earth Planet. Sci.Lett. 45, 23-31

CARLÉ, W. (1974): Die Wärme-Anomalie der mittleren Schwäbischen Alb (Baden-Württemberg), in: ILLIES & FUCHS (eds): Approaches to Taphrogenesis.
Inter-Union Comm. on Geodyn., Sci. Rep. 8, 207-212, Schweizerbart, Stuttgart

CHAVE, K.E., SCHMALZ, R.F. (1966): Carbonate-seawater interactions.
Geochim. Cosmochim. Acta 30, 1037-1048

CHENEY, E.S., JENSEN, M.L. (1965): Stable carbon isotopic composition of biogenic carbonates.
Geochim. Cosmochim. Acta 29, 1331-1346

CHOQUETTE, P.W. (1968): Marine diagenesis of shallow-marine lime-mud sediments: Insights from δ18-O and δ13-C data.
Science 161, 1130-1132

CHRISTELLER, J.T., LAING, W.A., TROUGHTON, J.H. (1976): Isotope discrimination by ribulose-1,5-diphosphate carboxylase.
Plant Phys. 57, 580-582

CHRISTEN, H.R. (1975): Grundlagen der organischen Chemie.
Diesterweg-Salle, Frankfurt am Main

CLARK JR, R.C. (1966): Occurrence of normal paraffin hydrocarbons in nature.
Woods Hole Oceanogr. Inst. Techn. Rep., Ref.No. 66-34

CLARK JR, R.C., BLUMER, M. (1967): Distribution of n-paraffins in marine organisms and sediment.
Limnol. Oceanogr. 12, 79-87

CLAYPOOL, G.E., KAPLAN, J.R. (1974): The origin and distribution of methane in marine sediments, in: KAPLAN (ed): Natural gases in marine sediments. Plenum Press, New York, pp. 99-139

CLAYPOOL, G.E., KAPLAN, J.R., PRESLEY, B.J. (1973): Gas analyses in sediment samples from Legs 10,11,13,14,15,18 and 19 (DSDP).
Init. Rep. DSDP 19, 879-884

CLAYTON, R.N., DEGENS, E.T. (1959): Use of carbon isotope analysis of carbonates for differentiating fresh water and marine sediments.
Am. Ass. Petr. Geol. Bull 43, 890-897

CLAYTON, R.N., FRIEDMAN, J., GRAF, D.H., MAYEDA, T.K., MEENTS, W.F., SHIMP, N.F. (1966): The origin of saline formation waters.I. Isotopic composition.
J. Geophys. Res. 71, 3869-3882

CLAYTON, R.N., JONES, B.F., BERNER, R.A. (1968a): Isotope studies of dolomite formation under sedimentary conditions.
Geochim. Cosmochim. Acta 32, 415-432

CLAYTON, R.N., SKINNER, H.C.W., BERNER, R.A., RUBINSON, M. (1968b): Isotopic compositions of recent South Australian lagoonal carbonates.
Geochim. Cosmochim. Acta, 32, 983-988

CLAYTON, J.L., SWETLAND, P.J. (1978): Subaerial weathering of sedimentary organic matter.
Geochim. Cosmochim. Acta 42, 305-312

COLEMAN, M., RAISWELL, R. (1978): C, O and S isotope investigation of lower Jurassic carbonate concretions.
Geol. Survey Open-File Rep. 78-701, 74-78

COLOMBO, U., GAZZARRINI, F., GONFIANTINI, R., KNEUPER, G., TEICHMÜLLER, M., TEICHMÜLLER, R. (1970): Das 12-C/13-C-Verhältnis von Kohlen und kohlenbürtigem Methan.
Compte Rendu 6e Congrès Intern. Strat. Géol. Carbonif., Sheffield 1967, Vol. II, 557-574

COLOMBO, U., HOBSON, G.D. (eds) (1964): Advances in Organic Geochemistry 1962. Pergamon Press, Oxford

COMPSTON, W. (1960): The carbon isotopic compositions of certain marine invertebrates and coals from the Australian Permian.
Geochim. Cosmochim. Acta 18, 1-22

COOPER, J.E., BRAY, E.E. (1963): A postulated role of fatty acids in petroleum formation.
Geochim. Cosmochim. Acta 27, 1113-1127

COPLEN, T.B., HANSHAW, B.B. (1973): Ultrafiltration by a compacted clay membrane. I. Oxygen and hydrogen isotopic fractionation.
Geochim. Cosmochim. Acta 37, 2295-2310

COPLEN, T.B., SCHLANGER, S.O. (1973): Oxygen and carbon isotope studies of carbonate sediments from site 167, Magellan Rise, Leg 17.
Init. Rep. DSDP 17, 505-509

CORREIA, M. (1969): Contribution à la recherche des zones favorables à la genèse du pétrole par l'observation microscopique de la matière organique figurée.
Rev. Inst. Fr. Pétr. 24, 1417-1454

COX, R.E., MAXWELL, J.R., ACKMAN, R.G., HOOPER, S.N. (1972): The isolation of a series of acyclic isoprenoid alcohols from an ancient sediment: Approaches to a study of the diagenesis and maturation of phytol, in: v.GAERTNER & WEHNER (eds): Adv. Org. Geochem. 1971, Pergamon Press, Oxford, pp. 263-276

CRAIG, H. (1953): The geochemistry of the stable carbon isotopes.
Geochim. Cosmochim. Acta 3, 53-92

CRAIG, H. (1954): Carbon 13 in plants and the relationships between carbon 13 and carbon 14 variations in nature.
J. Geol. 62, 115-149

CRAIG, H. (1957): Isotopic standards for carbon and oxygen and correction factors for mass-spectrometric analysis of carbon dioxide.
Geochim. Cosmochim. Acta 12, 133-149

CRAIG, H. (1961a): Standards for reporting concentrations of deuterium and oxygen-18 in natural waters.
Science 133, 1833-1834

CRAIG, H. (1961b): Isotopic variations in meteoric waters.
Science 133, 1702-1703

CRAIG, H. (1965): The measurement of oxygen isotope paleotemperatures, in: TONGIORGI (ed): Stable isotopes in oceanographic studies and paleotemperatures. Consiglio Nazionale delle Ricerche Laboratorio di Geologia Nucleare, Pisa, pp. 161-182

CRAIG, H. (1970): Abyssal carbon 13 in the South Pacific.
J. Geophys. Res. 75, 691-695

CURTIS, C.D., PETROWSKI, C., OERTEL, G. (1972): Stable carbon isotope ratios within concretions: A clue to place and time of formation.
Nature 235, 98-100

DANSGAARD, W. (1964): Stable isotopes in precipitation.
Tellus 16, 436-468

DEBYSER, Y., PELET, R., DASTILLUNG, M. (1977): Géochimie organique de sédiments marins recents: Mer Noire, Baltique, Atlantique (Mauritanie), in: CAMPOS & GOÑI (eds): Adv. Org. Geochem. 1975. ENADISMA, Madrid, pp. 289-320

DEELMAN, J.C. (1975): Bacterial sulfate reduction effecting carbonate sediments.
Soil Science 119, 73 ff.

DEEVEY JR., E.S., NAKAI, N., STUIVER, M. (1963): Fractionation of sulfur and carbon isotopes in a meromictic lake.
Science 139, 407-408

DEEVEY, E.S., STUIVER, M. (1964): Distribution of natural isotopes of carbon in Linsley Pond and other New England lakes.
Limnol. Oceanogr. 9, 1-11

DEGENS, E.T. (1968): Geochemie der Sedimente. Enke-Verlag, Stuttgart

DEGENS, E.T. (1969): Biogeochemistry of stable carbon isotopes, in: EGLINGTON & MURPHY (eds): Organic Geochemistry. Springer-Verlag, Berlin, pp. 304-329

DEGENS, E.T. (1976): Molecular mechanisms on carbonate, phosphate and silica deposition in the living cell, in: Inorganic Biochemistry. Springer-Verlag, Berlin, pp. 1-112

DEGENS, E.T., BEHRENDT, M., GOTTHARDT, B., REPPMANN, E. (1968b): Metabolic fractionation of carbon isotopes in marine plankton. II. Data on samples collected off the coasts of Peru and Ecuador.
Deep-Sea Res. 15, 11-20

DEGENS, E.T., EPSTEIN, S. (1964): Oxygen and carbon isotope ratios in coexisting calcites and dolomites from recent and ancient sediments.
Geochim. Cosmochim. Acta 28, 23-44

DEGENS, E.T., GUILLARD, R.R.L., SACKETT, W.M., HELLEBUST, J.A. (1968a): Metabolic fractionation of carbon isotopes in marine plankton. I. Temperature and respiration experiments.
Deep-Sea Res. 15, 1-9

DEGENS, E.T., VON HERZEN, R.P., WONG, H.-K. (1971): Lake Tanganyika: Water chemistry, sediments, geological structure.
Naturwiss. 58, 229-241

DEGENS, E.T., VON HERZEN, R.P., WONG, H.-K., DEUSER, W.G., JANNASCH, H.W. (1973): Lake Kivu: Structure, chemistry and biology of an East African rift lake.
Geol. Rdsch. 62, 245-277

DEGENS, E.T., PALUSKA, A. (1979): Hypersaline solutions interact with organic detritus to produce oil.
Nature 281, 666-668

DEGENS, E.T., ROSS, D.A. (eds)(1974): The Black Sea - Geology, Chemistry and Biology.
Am. Ass. Petr. Geol. Memoir 20

DEMAISON, G.J., MOORE, G.T. (1980): Anoxic environments and oil source bed genesis.
Organic Geochemistry 2, 9-31

DEMBICKI, H.JR., MEINSCHEIN, W.G., HATTIN, D.E. (1976): Possible ecological and environmental significance of the predominance of even-carbon number C(20)-C(30) n-alkanes.
Geochim. Cosmochim. Acta 40, 203-208

DENIRO, M.J., EPSTEIN, S. (1977): Mechanism of carbon isotope fractionation associated with lipid synthesis. Science 197, 261-263

DEUSER, W.G. (1970a): Carbon-13 in Black Sea waters and implications for the origin of hydrogen sulfide.
Science 168, 1575-1577

DEUSER, W.G. (1970b): Isotopic evidence for diminishing supply of available carbon during diatom bloom in the Black Sea.
Nature 225, 1069-1071

DEUSER, W.G. (1970c): Extreme 13-C/12-C variations in Quaternary dolomites from the continental shelf.
Earth Planet. Sci. Lett. 8, 118-124

DEUSER, W.G. (1971): Organic-carbon budget of the Black Sea.
Deep-Sea Res. 18, 995-1004

DEUSER, W.G. (1972): Late-Pleistocene and Holocene history of the Black Sea as indicated by stable isotope studies.
J. Geophys. Res. 77, 1071-1077

DEUSER, W.G. (1973): Cariaco Trench: Oxidation of organic matter and residence time of anoxic water.
Nature, 242, 601-603

DEUSER, W.G. (1975): Reducing environments, in: RILEY & SKIRROW (eds): Chemical Oceanography, Vol. 3, Academic Press, London, pp. 1-37

DEUSER, W.G., DEGENS, E.T. (1967): Carbon isotope fractionation in the system CO_2(gas) - CO_2(aqueous) - HCO_3^-(aqueous).
Nature 215, 1033-1035

DEUSER, W.G., DEGENS, E.T., GUILLARD, R.R.L. (1968): Carbon isotope relationships between plankton and sea water.
Geochim. Cosmochim. Acta 32, 657-660

DEUSER, W.G., HUNT, J.M. (1969): Stable isotope ratios of dissolved inorganic carbon in the Atlantic.
Deep-Sea Res. 16, 221-225

DICKMAN, M., ARTUZ, I. (1978): Mass mortality of photosynthetic bacteria as a mechanism for dark lamina formation in sediments of the Black Sea.
Nature 275, 191-195

DORN, P. (1936): Paläogeographische Studien über das jurassische Posidonienschiefermeer Deutschlands.
Tübinger Naturwiss. Abh. 15, 60 S.

DOTT, R.H., REYNOLDS, M.J. (1969): Sourcebook for Petroleum Geology.
AAPG, Tulsa, Oklahoma, USA.

DOUGLAS, R.G., SAVIN, S.M. (1975): Oxygen and carbon isotope analyses of Tertiary and Cretaceous microfossils from Shatsky Rise and other sites in the North Pacific Ocean.
Init. Rep. DSDP 32, 509-520

DOW, W.G. (1977): Kerogen studies and geological interpretations.
J. Geochem. Exploration 7, 79-101

DOWN, A.L., HIMUS, G.W. (1940): The classification of oil shales and cannel coals.
J. Inst. Petrol. 26, 329-333

DUDLEY, W.C., GOODNEY, D.E. (1979): Oxygen isotope content of coccoliths grown in culture.
Deep-Sea Res. 26 A, 495-503

DUPLESSY, J.-C. (1978): Isotope studies, in: GRIBBIN (ed): Climatic change.
Cambridge University Press, pp. 46-67

DURAND, B. (ed) (1980): Kerogen.
Editions Technip, Paris

DURAND, B., ESPITALIÉ, J. (1972): Formation et évolution des hydrocarbures de C_1 à C_{15} et des gaz permanents dans les argiles du Toarcien du Bassin de Paris, in: v. GAERTNER & WEHNER (eds): Adv. Org. Geochem. 1971.
Pergamon Press, Oxford, pp. 455-468

DURAND, B., ESPITALIÉ, J. (1976): Geochemical studies on the organic matter from the Douala Basin (Cameroon). II. Evolution of kerogen.
Geochim. Cosmochim. Acta 40, 801-808

DURAND, B., ESPITALIÉ, J., NICAISE, G., COMBAZ, A. (1972): Etude de la matière organique insoluble (kérogène) des argiles du Toarcien du Bassin de Paris. Première partie: Etude par les procédés optiques, analyse élémentaire, étude en microscopie et diffraction électroniques.
Rev. Inst. Fr. Pétr. 27, 865-884

DURAND, B., NICAISE, G., ROUCACHÉ, J., VANDENBROUCKE, M., HAGEMANN, H.W. (1977): Etude géochimique d'une série de charbons, in: CAMPOS & GOÑI (eds): Adv. Org. Geochem. 1975, ENADIMSA, Madrid, pp. 601-631

EADE, J.V., ANDERSON, T.F. (1975): Oxygen and carbon isotope composition and diagenesis of Eocene clay nanno-chalk at DSDP site 287, Coral Sea Basin, Leg 30.
Init. Rep. DSDP 30, 419-422

EADIE, B.J. (1972): Distribution and fractionation of stable carbon isotopes in the Antarctic ecosystem.
Ph.D. Thesis, Texas A u. M. Univ.

EADIE, B.J., JEFFREY, L.M. (1973): δC-13 analyses of oceanic particulate organic matter.
Mar. Chem. 1, 199-209

EADIE, B.J., JEFFREY, L.M., SACKETT, W.M. (1978): Some observations on the stable carbon isotope composition of dissolved and particulate organic carbon in the marine environment.
Geochim. Cosmochim. Acta 42, 1265-1270

ECKELMANN, W.R., BROECKER, W.S., WHITLOCK, D.W. ALLSUP, J. (1962): Implications of carbon isotope composition of total organic carbon of some recent sediments and ancient oils.
Am. Ass. Petr. Geol. Bull. 46, 699-704

EGLINGTON, G., HAMILTON, R.J. (1972): The distribution of alkanes.
Ann. Rev. Plant. Physiol. 4, 187-217

EGLINGTON, C., MURPHY, M.T.J. (eds) (1969): Organic Geochemistry - Methods and results.
Springer-Verlag, Berlin

EINSELE, G., MOSEBACH, R. (1955): Zur Petrographie, Fossilerhaltung und Entstehung der Gesteine des Posidonienschiefers im Schwäbischen Jura.
N. Jb. Geol. Paläont. Abh. 101, 319-430

EISMA, E., JURG, J.W. (1967): Fundamental aspects of the diagenesis of organic matter and the formation of hydrocarbons.
Proc. 7th World Petr. Congr. 2, 61-72

EMERY, K.O. (1960): The Sea off Southern California: A modern habitat of petroleum.
J. Wiley & Sons Inc., New York

EMRICH, K., EHHALT, D.H., VOGEL, J.C. (1970): Carbon isotope fractionation during the precipitation of calcium carbonate.
Earth Planet. Sci. Lett. 8, 363-371

ENGELHARDT, W. v., FÜCHTBAUER, H., MÜLLER, G. (1967-1973): Sedimentpetrologie, 3 Bde; Schweizerbart, Stuttgart.
Teil I: MÜLLER, G.: Methods in Sedimentary Petrology (1967)
Teil II: FÜCHTBAUER, H., MÜLLER, G.: Sedimente und Sedimentgesteine (1970)
Teil III: ENGELHARDT, W. v.: Die Bildung von Sedimenten und Sedimentgesteinen (1973)

EPSTEIN, S. (1976): A revised oxygen paleotemperature scale.
Geol. Soc. Am. Bull. 87, cit. nach FRIEDMAN & O'NEIL (1977)

EPSTEIN, S., BUCHSBAUM, R., LOWENSTAM, H., UREY, H.C. (1951): Carbonate-water isotopic temperature scale.
Geol. Soc. Am. Bull. 62, 417-425

EPSTEIN, S., BUCHSBAUM, R., LOWENSTAM, H., UREY, H.C. (1953): Revised carbonate-water isotopic temperature scale.
Geol. Soc. Am. Bull. 64, 1315-1325

EPSTEIN, S., GRAF, D.L., DEGENS, E.T. (1963): Oxygen isotope studies on the origin of dolomites, in: CRAIG, MILLER, WASSERBURG (eds): Isotopic and Cosmic Chemistry. North Holland Publ. Co., Amsterdam, pp. 169-180

EPSTEIN, S., MAYEDA, T. (1953): Variation of 18-O content of waters from natural sources.
Geochim. Cosmochim. Acta 4, 213-224

EPSTEIN, S., YAPP, C.J. (1976): Climatic implications of the D/H ratio of hydrogen in C-H groups in tree-cellulose.
Earth Planet. Sci.Lett. 30, 252-256

EPSTEIN, S., YAPP, C.J., HALL, J.H. (1976): The determination of the D/H ratio of non-exchangeable hydrogen in cellulose extracted from aquatic and land plants.
Earth Planet. Sci.Lett 30, 241-251

ERDMAN, J.G., MORRIS, D.A. (1974): Geochemical correlation of petroleum.
Am. Ass. Petr. Geol. Bull. 58, 2326-2337

ERDMAN, J.G., SCHORNO, K.S. (1978a): Geochemistry of carbon: Deep Sea Drilling Project, Leg 40.
Init. Rep. DSDP, Suppl. to Vol. 38,39,40,41, pp. 651-658

ERDMAN, J.G., SCHORNO, K.S. (1978b): Geochemistry of carbon: DSDP, Legs 42 A and 42 B.
Init. Rep. DSDP, 42/2, 717-721

ERDMAN, J.G., SCHORNO, K.S. (1978c): Geochemistry of carbon: Deep Sea Drilling Project Leg 44.
Init. Rep. DSDP, 44, 605-615

ERDMAN, J.G., SCHORNO, K.S., SCALAN, R.S. (1974): Appendix VI. Geochemistry of carbon: DSDP Legs 22,24,26,27,28.
Init. Rep. DSDP, 24, 1169-1176

ERDMAN, J.G., SCHORNO, K.S., SCALAN, P.S. (1975a): Geochemistry of carbon and sulfur: DSDP Leg 29.
Init. Rep. DSDP 31, 911-916

ERDMAN, J.G., SCHORNO, K.S., SCALAN, R.S. (1975b): Geochemistry of carbon: DSDP Leg 31.
Init. Rep. DSDP 31, 633-638

ERÖSS-KISS, K., SAJGÓ, C., PUNGOR, E. (1973): Infrarotspektroskopische Untersuchungen organischer Gesteins-Extrakte.
Period. Polytech., Chem. Engng. 17, 211-217

ESPITALIÉ, J., DURAND, B., ROUSSEL, J.-C., SOURON, C. (1973): Etude de la matière organique insoluble (kérogène) des argiles du Toarcien du Bassin de Paris. Deuxième partie: Etudes en spectroscopie infrarouge, en analyse thermique différentielle et en analyse thermogravimétrique.
Rev. Inst. Fr. Pêtr. 28, 37-66

ESPITALIÉ, J., LAPORTE, J.L., MADEC, M., MARQUIS, F., LEPLAT, P., POULET, J., BOUTEFEU, A. (1977): Méthode rapide de charactérisation des roches mères, de leur potentiel pétrolier et de leur degré d'évolution.
Rev. Inst. Fr. Pêtr. 32, 23-42

ESTEP, M.F., HOERING, Th.C. (1978): The organic geochemistry of the stable hydrogen isotopes.
Geol. Survey Open-File Rep. 78-701, 108-109

EVANS, E.D., KENNY, G.S., MEINSCHEIN, W.G., BRAY, E.E. (1957): Distribution of n-paraffins and separation of saturated hydrocarbons from recent marine sediments.
Anal. Chem. 29, 1858-1861

FAURE, G. (1977): Principles of isotope geology.
John Wiley & Sons, New York

FEELY, H.W., KULP, J.L. (1957): Origin of Gulf Coast salt-dome sulphur deposits.
Am. Ass. Petr. Geol. Bull. 41, 1802-1853

FENCHEL, T.M., RIEDL, R.H. (1970): The sulfide system: A new biotic community underneath the oxidized layer of marine sand bottoms.
Marine Biology 7, 255-268

FERGUSON, W.S. (1962): Analytical problems in determining hydrocarbons in sediments.
Am. Ass. Petr. Geol. Bull. 46, 1613-1620

FERRARESI DE GIOVANI, W., SALATI, E., MARINI, O.J., FRIEDMAN, I. (1974): Unusual isotopic composition of carbonates from the Irati formation, Brazil. Geol. Soc. Am. Bull 85, 41-44

FISCHER, K. (1956): Über die organische Substanz des Posidonienschiefers. Diss., TH Braunschweig

FISCHER, W. (1961): Über die Bildungsbedingungen der Posidonienschiefer in Süddeutschland.
N. Jb. Geol. Paläont. Abh. 111, 326-340

FISCHER, R.W., ARTHUR, M.A. (1977): Secular variations in the pelagic realm. SEPM Special Publication 25, 19-50

FISCHER, W., MAASS, I., SONTAG, E. (1970): 12-C/13-C-Untersuchungen an Braunkohleinhaltsstoffen.
Z. Angew. Geol. 16, 126-130

FLEKKEN, P.M. (1978): Anwendung organisch geochemischer-, kohlenpetrologischer- und isotopengeochemischer Untersuchungsmethoden in der Faziesanalyse und der Kohlenwasserstoffexploration am Beispiel des NE-Randes vom Pariser Becken (Trias-Lias Luxemburg).
Diss., TH Aachen

FONTES, J.C., DESFORGES, G. (1975): Oxygen 18, carbon 13 and radiocarbon as indicators of a Wuermian cold and deep diagenesis in Western Mediterranean carbonate sediments, in: 9. Congr. Int. Sedimentol., Nice, 1975, 8, 29-37

FORSMAN, J.P., HUNT, J.M. (1958): Insoluble organic matter (kerogen) in sedimentary rocks.
Geochim. Cosmochim. Acta 15, 170-182

FRIEDMAN, J. (1953): Deuterium content of natural waters and other substances. Geochim. Cosmochim. Acta 4, 89-103

FRIEDMAN, J., MURATA, K.J. (1979): Origin of dolomite in Miocene Monterey Shale and related formations in the Temblor Range, California.
Geochim. Cosmochim. Acta 43, 1357-1365

FRIEDMAN, J., O'NEIL, J.R. (1977): Compilation of stable isotope fractionation factors of geochemical interest, in: FLEISCHER (ed): Data of Geochemistry, 6th ed., Chapter KK. Geological Survey Professional Paper 440-KK

FRITZ, P. (1964): 18-O/16-O-Isotopenanalysen und Paleotemperaturbestimmungen an Belemniten aus dem Schwäbischen Jura.
Geol. Rdsch. 54, 261-269

FRITZ, P. (1967): Oxygen and carbon isotopic composition of carbonates from the Jura of Southern Germany.
Can. J. Earth Sci. 4, 1247-1267

FRITZ, P., BINDA, P.L., FOLINSBEE, F.E., KROUSE, H.R. (1971): Isotopic composition of diagenetic siderites from Cretaceous sediments in western Canada.
J. Sediment. Petrol. 41, 282-288

FRITZ, P., FONTES, J.C. (1966): Fractionnement isotopique pendant l'attaque acide des carbonates naturels: rôle de la granulométrie.
C.R. Acad. Sci. 263, 1345-1348

FRITZ, P., SMITH, D.G.W. (1970): The isotopic composition of secondary dolomites.
Geochim. Cosmochim. Acta 34, 1161-1173

FROELICHER, F. (1979): The paleoecology of some sapropelic coals.
Unveröffentlichtes Manuskript

FRY, B., SCALAN, R.S., PARKER, P.L. (1977): Stable carbon isotope evidence for two sources of organic matter in coastal sediments: seagrasses and plankton.
Geochim. Cosmochim. Acta 41, 1875-1877

FUEX, A.N. (1977): The use of stable carbon isotopes in hydrocarbon exploration.
J. Geochem. Exploration 7, 155-188

GAD, M.A., CATT, J.A., LE RICHE, H.H. (1969): Geochemistry of the Whitbian (Upper Lias) sediments of the Yorkshire coast.
Proc. Yorkshire Geol. Soc. 37, 105-139

GAERTNER, H.R. v. (1955): Petrographische Untersuchungen am nordwestdeutschen Posidonienschiefer.
Geol. Rdsch. 43, 447-463

GAERTNER, H.R. v., KROEPELIN, H. (1956): Petrographische und chemische Untersuchungen am Posidonienschiefer Nordwestdeutschlands. Erdöl und Kohle 9,
I. Zur Petrographie des Posidonienschiefers (v. GAERTNER), S. 588-592
II. Untersuchungen über die organische Substanz des Posidonienschiefers (KROEPELIN), S. 680-682

GAERTNER, H.R. v., KROEPELIN, H., SCHMITZ, H.-H., FESSER, H., MÄDLER, K., HOFFMANN, H.J. u. K. (1968): Zur Kenntnis des nordwestdeutschen Posidonienschiefers.
Beih. geol. Jb. 58

GAERTNER, H.R. v., SCHMITZ, H.H. (1963): Organic matter in Posidonia shales as an indication of residual oil deposit.
Proc. 6th World Petr. Congr. I, 355-363

GAERTNER, H.R. v., WEHNER, H. (eds) (1972): Advances in Organic Geochemistry 1971.
Pergamon Press, Oxford

GALIMOV, E.M. (1966): Carbon isotopes of soil CO_2.
Geochem. Int. 3, 889-897.

GALIMOV, E.M. (1967): Isotopic composition of carbon in gases of the crust.
Intern. Geol. Rev. 11, 1092-1104

GALIMOV, E.M. (1974): Organic geochemistry of carbon isotopes, in: TISSOT & BIENNER (eds): Adv. Org. Geochem. 1973. Editions Technip, Paris, pp. 439-453

GALIMOV, E.M. (1980): C-13/C-12 in Kerogen, in: DURAND (ed): Kerogen, Editions Technip, Paris, pp. 271-299

GALIMOV, E.M., GIRIN, Yu.P., VERNADSKIY, V.I. (1968): Variation in the isotopic composition of carbon during the formation of carbonate concretions.
Geochem. Int. 5, 178-182

GALIMOV, E.M., MIGDISOV, A.A., RONOV, A.B. (1975): Variation in the isotopic composition of carbonate and organic carbon in sedimentary rocks during Earth's history.
Geochem. Int. 12, 2, 1-19

GAMES, L.M., HAYES, J.M., GUNSALUS, R.P. (1978): Methane-producing bacteria: Natural fractionations of the stable carbon isotopes.
Geochim. Cosmochim. Acta 42, 1295-1298

GARCIA-LOYGORRI, A., BOSCH, B., MARCÉ, A. (1974): Etude isotopique du carbone de différentes couches du bassin houiller central des Asturies (Espagne), in: TISSOT & BIENNER (eds): Adv. Org. Geochem. 1973. Editions Technip, Paris, pp. 859-874

GARDNER, L.R. (1973): Chemical models for sulfate reduction in closed anaerobic marine environments.
Geochim. Cosmochim. Acta 37, 53-68

GAVIN, M.J. (1922): Oil shale - A historical, technical and economic study.
US Bur. Mines Bull. 210

GEARING, P., PLUCKER, F.E., PARKER, P.L. (1977): Organic carbon stable isotope ratios of continental margin sediments.
Mar. Chem. 5, 251-266

GELPI, E., SCHNEIDER, H., MANN, J., ORÓ, J. (1970): Hydrocarbons of geochemical significance in microscopic algae.
Phytochemistry 9, 603-612

GEOLOGISCHES LANDESAMT NORDRHEIN-WESTFALEN (1974): Inkohlung und Erdöl.
Fortschr. Geol. Rheinld. u. Westf. Bd. 24, Krefeld

GEOLOGISCHES LANDESAMT NORDRHEIN-WESTFALEN (1979): Inkohlung und Geothermik.
Fortschr. Geol. Rheinld. u. Westf. Bd. 27, Krefeld

GEYER, O.F., GWINNER, M.P. (1968): Einführung in die Geologie von Baden-Württemberg. 2. Aufl., Schweizerbart, Stuttgart

GIBBS, G.W. (1970): Collection and storage of samples in organic geochemistry.
Geochim. Cosmochim. Acta 34, 629-630

GIBERT, J.M., DE ANDREADE BRUNING, I.M.R., NOONER, D.W., ORÓ, J. (1975): Predominance of isoprenoids among the alkanes in the Irati oil shale, Permian of Brazil.
Chem. Geol. 15, 209-215

GIGER, W., SCHAFFNER, Ch. (1977): Aliphatic, olefinic, and aromatic hydrocarbons in recent sediments of a highly eutrophic lake, in: CAMPOS & GOÑI (eds): Adv. Org. Geochem. 1975. ENADIMSA, Madrid, pp. 375-390

GODFREY, J.D.(1962): The deuterium content of hydrous minerals from the East-Central Sierra Nevada and Yosemite National Park.
Geochim. Cosmochim. Acta 26, 1215-1245

GÖKDAĞ, H. (1974): Sedimentpetrographische und isotopenchemische (18-O, 13-C) Untersuchungen im Dachsteinkalk (Obernor-Rät) der Nördlichen Kalkalpen.
Diss., Univ. Marburg/L.

GOODNEY, D.E. (1977): Non-equilibrium fractionation of the stable isotopes of carbon and oxygen during precipitation of calcium carbonate by marine phytoplankton.
Thesis, Univ. of Hawaii

GORMLY, J.R., SACKETT, W.M. (1977): Carbon isotope evidence for the maturation of marine lipids, in: CAMPOS & GOÑI (eds): Adv. Org. Geochem. 1975. ENADIMSA, Madrid, pp. 321-340

GOY, G., NOEL, D., BUSSON, G. (1979): Les conditions de sédimentation des schistes-carton (Toarcien inf.) du Bassin de Paris déduites de l'étude des nannofossiles calcaires et des diagraphies.
Docum. Labor. Géol. Fac. Sci. Lyon 75, 33-69

GRAF, D.L., FRIEDMAN, J., MEENTS, W.F. (1965): The origin of saline formation waters. II: Isotopic fractionation by shale micropore systems.
Illinois State Geol. Surv. Circ. 393, 31 pp.

GROSS, M.G. (1964): Variations in the 18-O/16-O and 13-C/12-C ratios of diagenetically altered limestones in the Bermuda islands.
J. Geol. 72, 170-194

GRÜN, W., PRINS, P., ZWEILI, F. (1974): Coccolithophoriden aus dem Lias epsilon von Holzmaden (Deutschland).
N. Jb. Geol. Paläont. Abh. 147, 294-328

GWINNER, M.P. (1971): Geologie der Alpen. Schweizerbart, Stuttgart

HAAS, P. (1922): Monographie der Ölschiefer des deutschen Lias epsilon.
Diss., Univ. Heidelberg

HAGEMANN, H.W. (1974): Petrographische und palynologische Untersuchung der organischen Substanz (Kerogen) in den liassischen Sedimenten Luxemburgs, in: TISSOT & BIENNER (eds): Adv. Org. Geochem. 1973. Editions Technip, Paris, pp. 29-38

HAHN-WEINHEIMER, P., FABRICIUS, F., MÜLLER, J., SIGL, W. (1978): Stable isotopes of oxygen and carbon in carbonates and organic material from Pleistocene to Upper Miocene sediments at site 374 (DSDP Leg 42 A).
Init. Rep. DSDP 42/1, 483-488

HAHN-WEINHEIMER, P., HIRNER, A., LEMCKE, K. (1979): Zur Herkunft süddeutscher Erdöle.
Erdöl-Erdgas-Z. 95, 121-125

HAINES, E.B. (1976): Stable carbon isotope ratios in the biota, soils and tidal water of Georgia salt marsh.
Est. Coast. Mar. Sci. 4, 609-616

HALLAM, A. (1967): An environmental study of the Upper Domerian and Lower Toarcian in Great Britain.
Phil. Trans. Roy. Soc. London, B., 252, 393-445

HALLAM, A. (1971): Mesozoic geology and the opening of the North Atlantic.
J. Geol. 79, 129-157

HALLAM, A. (1975): Jurassic environments.
Cambridge Univ. Press, Engl.

HALLAM, A (1978): Eustatic cycles in the Jurassic.
Palaeogeogr. Palaeoclim. Palaeoecol. 23, 1-32

HAMZA, M.S., BROECKER, W.S. (1974): Surface effect on the isotopic fractionation between CO_2 and some carbonate minerals.
Geochim. Cosmochim. Acta, 38, 669-681

HAN, J., McCARTHY, E.D., VAN HOEVEN, W., CALVIN, M., BRADLEY, W.H. (1968): Organic geochemical studies. II: A preliminary report on the distribution of aliphatic hydrocarbons in algae, in bacteria, and in a recent lake sediment.
Proc. Nat. Acad. Sci. USA 59, 29-33

HATHAWAY, J.C., DEGENS, E.T. (1969): Methane-derived marine carbonates of Pleistocene age.
Science 165, 690-692

HAUFF, B. sen. (1921): Untersuchung der Fossilfundstätten von Holzmaden im Posidonienschiefer des Oberen Lias Württembergs.
Palaeontogr. 64, 1-42

HAUFF, B. jun. (1953): Das Holzmadenbuch.
Rau, Öhringen

HEDGES, J.I., PARKER, P.L. (1976): Land-derived organic matter in surface sediments from the Gulf of Mexico.
Geochim. Cosmochim. Acta 40, 1019-1029

HEISTAND, R.N., HUMPHRIES, H.B. (1976): Direct determination of organic carbon in oil shale.
Anal. Chem. 48, 1192-1194

HELLER, W. (1966): Organisch-chemische Untersuchungen im Posidonienschiefer Schwabens, in: HOBSON & LOUIS (eds): Adv. Org. Geochem. 1964. Pergamon Press, Oxford, pp. 75-84

HELLER, W. (1967): Beitrag zur Untersuchung der Fette und Kohlenwasserstoffe aus Posidonienschieferextrakten und Posidonienschieferdestillaten (Schwaben - BRD).
Erdöl u. Kohle, Erdgas, Petrochemie 20, 709-714

HELLER, W. (1970): Researches concerning porphyrins and metal complexes of porphyrins from the Posidonomya Shales of Swabia (BRD) (Abstract), in: HOBSON & SPEERS (eds): Adv. Org. Geochem. 1966. Pergamon Press, Oxford, p. 87

HEMLEBEN, Chr., ROSCHER, B., GRÄTZEL, E., JAKOB, H., MÜHLEN, D., ROSENAU, E. (1980): Stratigraphische, paläontologische und sedimentologische Ergebnisse, in: Untersuchungen zur Genese des Posidonienschiefers (Unter-Toarcium) in Südwest-Deutschland. Unveröffentlichter Bericht, Inst. f. Geol. u. Paläont., Tübingen

HINTE, J.E. VAN (1976): A Jurassic time scale.
Am. Ass. Petr. Geol. Bull. 60, 489-497

HITCHON, B., FRIEDMAN, J. (1969): Geochemistry and origin of formation waters in the western Canada sedimentary basin. I. Stable isotopes of hydrogen and oxygen.
Geochim. Cosmochim. Acta 33, 1321-1349

HOBSON, G.D., LOUIS, M.C. (eds) (1966): Advances in Organic Geochemistry 1964. Pergamon Press, Oxford

HOBSON, G.D., SPEERS, G.C. (eds) (1970): Advances in Organic Geochemistry 1966. Pergamon Press, Oxford

HODGSON, W.A. (1966): Carbon and oxygen isotope ratios in diagenetic carbonates from marine sediments.
Geochim. Cosmochim. Acta 30, 1223-1233

HOEFS, J. (1970): Kohlenstoff- und Sauerstoff-Isotopenuntersuchungen an Karbonatkonkretionen und umgebenden Gestein.
Contrib. Mineral. Petrol. 27, 66-79

HOEFS, J. (1973): Stable Isotope Geochemistry, Springer-Verlag, Berlin

HOEFS, J., FREY, M. (1976): The isotopic composition of carbonaceous matter in a metamorphic profile from the Swiss Alps.
Geochim. Cosmochim. Acta 40, 945-951

HOLLERBACH, A., HUFNAGEL, H., WEHNER, H. (1977): Organisch-geochemische und -petrologische Untersuchungen an den See-Sedimenten aus der Forschungsbohrung Nördlingen 1973.
Geol. Bavarica 75, 139-153

HONJO, S., OKADA, H. (1974): Community structure of coccolithophores in the photic layer of the mid-Pacific.
Micropaleontology 20, 209-230

HOOD, D.W. (ed) (1970): Organic matter in natural waters.
Inst. Mar. Sci. (Alaska) Occas. Publ. 1

HOWARTH, M.K. (1962): The Jet Rock Series and the Alum Shale Series of the Yorkshire coast.
Proc. Yorkshire Geol. Soc. 33, 381-422

HOWARTH, M.K. (1978): The stratigraphy and ammonite fauna of the Upper Lias of Northamptonshire.
Bull. Brit. Mus. (Nat. Hist.), Geol. Ser. 29, No. 3

HUC, A.Y. (1976): Mise en évidence de provinces géochimiques dans les schistes bitumineux du Toarcien de l'est du Bassin de Paris. Etude de la fraction organique soluble.
Rev. Inst. Fr. Pétr. 31, 933-953

HUC, A.Y. (1977): Contribution de la géochimie organique à une esquisse paléoécologique des schistes bitumineux du Toarcien de l'est du Bassin de Paris. Etude de la matière organique insoluble (kérogènes).
Rev. Inst. Fr. Pétr. 32, 703-718

HUC, A.Y., DURAND, B. (1974): Etudes des acides humiques et de l'humine de sédiments récents considérés comme précurseurs des kérogènes, in: TISSOT & BIENNER (eds): Adv. Org. Geochem. 1973. Editions Technip, Paris, pp. 53-72

HUC, A.Y., DURAND, B. (1977): Occurrence and significance of humic acids in ancient sediments.
Fuel 56, 73-80

HÜCKEL, U., HEMLEBEN, Chr. (1976): Diagenetische Spurenelement-Verschiebungen und Veränderungen der Skelett-Strukturen bei Belemniten-Rostren.
Zbl. Geol. Paläont. T.II., 362-365

HUDSON, J.D. (1975): Carbon isotopes and limestone cement.
Geology, 3, 19-22

HUDSON, J.D. (1977): Stable isotopes and limestone lithification.
J. Geol. Soc. 133, 637-660

HUDSON, J.D. (1978): Concretions, isotopes, and the diagenetic history of the Oxford Clay (Jurassic) of central England.
Sedimentology 25, 339-370

HUDSON, J.D., FRIEDMAN, J. (1976): Carbon and oxygen isotopes in concretions: Relationship to pore-water changes during diagenesis.
Proc. Intern. Symp. Water-Rock Interaction, pp. 331-339

HUNT, J.M. (1961): Distribution of hydrocarbons in sedimentary rocks.
Geochim. Cosmochim. Acta 22, 37-49

HUNT, J.M. (1970): The significance of carbon isotope variations in marine sediments, in: HOBSON & SPEERS (eds): Adv. Org. Geochem. 1966. Pergamon Press, Oxford, pp. 27-35

IKAN, R., BAEDECKER, M.J., KAPLAN, I.R. (1975): Thermal alteration experiments on organic matter in recent marine sediment. - II. Isoprenoids.
Geochim. Cosmochim. Acta 39, 187-194

IRWIN, H., CURTIS, C., COLEMAN, M. (1977): Isotopic evidence for source of diagenetic carbonates formed during burial of organic-rich sediments.
Nature 269, 209-213

ISHIWATARI, R., ISHIWATARI, M., ROHRBACK, B.G., KAPLAN, I.R. (1977): Thermal alteration experiments on organic matter from recent marine sediments in relation to petroleum genesis.
Geochim. Cosmochim. Acta 41, 815-828

JACKSON, T.A. (1975): "Humic" matter in the bitumen of pre-Phanerozoic and Phanerozoic sediments and its paleobiological significance.
Amer. J. Sci. 275, 906-953

JACOB, H. (1966): Die organopetrographischen Stoffgruppen von Sedimenten unter besonderer Berücksichtigung der Kohlenwasserstoff-Bildung.
Erdöl u. Kohle, Erdgas, Petrochemie 19, 397-401

JEFFERY, P.M., COMPSTON, W., GREENHALGH, D., DELAETER, J. (1955): On the carbon-13 abundance of limestones and coals.
Geochim. Cosmochim. Acta 7, 255-286

JOACHIM, H. (1970): Geochemische, sedimentologische und ökologische Untersuchungen im Grenzbereich Lias delta/epsilon (Domerium/Toarcium) des Schwäbischen Jura.
Arb. Geol.-Paläont. Inst. Univ. Stuttgart, NS 61, 243 S.

JOHNS, R.B., BELSKY, T., McCARTHY, E.D., BURLINGAME, A.L., HANG, P., SCHONES, H.K., RICHTER, W., CALVIN, M. (1966): The organic geochemistry of ancient sediments. Part II.
Geochim. Cosmochim. Acta 30, 1191-1222

JORDAN, R. (1974): Salz- und Erdöl/Erdgas-Austritt als Fazies bestimmende Faktoren im Mesozoikum Nordwest-Deutschlands.
Geol. Jb. A 13

KAISER, R. (1973): Chromatographie in der Gasphase.
1. Gas-Chromatographie. BI, Mannheim

KAPLAN, I.R. (ed): 1974: Natural gases in marine sediments.
Plenum Press, New York

KAPLAN, I.R., NISSENBAUM, A. (1966): Anomalous carbon-isotope ratios in non-volatile organic material.
Science 153, 744-745

KAPLAN, I.R., RITTENBERG, S.G. (1964): Carbon isotopic fractionation during metabolsm of lactate by Desulfovibrio desulfuricans.
J. Gen. Microbiol. 34, 213-217

KAUFFMAN, E.G. (1978): Benthic environments and paleoecology of the Posidonienschiefer (Toarcian).
N. Jb. Geol. Paläont. Abh. 157, 18-36

KEELING, C.D. (1961a): The concentration and isotopic abundances of carbon dioxide in rural and marine air.
Geochim. Cosmochim. Acta 24, 277-298

KEELING, C.D. (1961b): A mechanism for cyclic enrichment of carbon-12 by terrestrial plants.
Geochim. Cosmochim. Acta 24, 299-313

KEITH, M.L., ANDERSON, G.M., EICHLER, R. (1964): Carbon and oxygen isotopic composition of mollusk shells from marine and fresh-water environments.
Geochim. Cosmochim. Acta 28, 1757-1786

KEITH, M.L., PARKER, R.H. (1965): Local variation of 13-C and 18-O content of mollusk shells and the relatively minor temperature effect in marginal marine environments.
Mar. Geol. 3, 115-129

KEITH, M.L., WEBER, J.N. (1964): Carbon and oxygen isotopic composition of selected limestones and fossils.
Geochim. Cosmochim. Acta 28, 1787-1816

KLEIBER, R. (1978): Geologische Kartierung im S-Teil des Meßtischblattes Geislingen a. Riedbach (7718) - Sedimentologie des Lias epsilon im Kartiergebiet.
Unveröffentlichte Diplomarbeit, Institut f. Geol. u. Paläont., Tübingen

KÖLMEL, R. (1977): Ökosysteme im Wechsel zur Anaerobiose. Zoobenthos und Abbau in zeitweise anoxischen Biotopen der Kieler Bucht.
Reports SFB 95, Univ. Kiel, Nr. 33 (unveröffentlicht)

KOLODNY, Y., GROSS, S. (1974): Thermal metamorphism by combustion of organic matter: Isotopic and petrological evidence.
J. Geol. 82, 489-506

KOONS, C.B., BOND, J.G., PEIRCE, F.L. (1974): Effects of depositional environment and postdepositional history on chemical composition of Lower Tuscaloosa oils.
Am. Ass. Petr. Geol. Bull. 58, 1272-1280

KOONS, C.B., JAMIESON, G.W., CIERESZKO, L.S. (1965): Normal alkane distributions in marine organisms; possible significance to petroleum origin.
Am. Ass. Petr. Geol. Bull. 49, 301-316

KÖPP, M. (1978): D/H isotope exchange reaction between petroleum and water: A contributory determinant for D/H-isotope ratios in crude oils?
Geol. Survey Open-File Rep. 78-701, 221-222

KÖPP, M., REDDING, C., RINOW, U. (1977): Vakuumanlagen zur Oxidation von Erdgasen, Erdölen und sedimentorganischem Material für D/H-Isotopenanalysen.
BGR, Hannover, ET 3003 A, A1

KREJCI-GRAF, K., WICKMAN, F.E. (1960): Ein geochemisches Profil durch den Lias alpha (zur Frage der Entstehung des Erdöls).
Geochim. Cosmochim. Acta 18, 259-272

KREVELEN, D.W. VAN (1961): Coal.
Elsevier, Amsterdam

KROOPNICK, P. (1974a): The dissolved O_2-CO_2-13-C system in the eastern equatorial Pacific.
Deep-Sea Res. 21, 211-227

KROOPNICK, P. (1974b): Correlations between 13-C and ΣCO_2 in surface waters and atmospheric CO_2.
Earth Planet. Sci. Lett. 22, 397-404

KROOPNICK, P., DEUSER, W.G., CRAIG, H. (1970): Carbon 13 measurements on dissolved inorganic carbon at the North Pacific (1969) Geosecs station.
J. Geophys. Res. 75, 7668

KROOPNICK, P., WEISS, R.F., CRAIG, H. (1972): Total CO_2, 13-C, and dissolved oxygen 18-O at GEOSECS II in the North Atlantic.
Earth Planet. Sci. Lett. 16, 103-110

KUHN, O. (1953): Paläogeographie des deutschen Jura.
Fischer, Jena

KUNZ, K., BAUSS, R. (1975): Über die Bitumenführung und einige Metalle im Posidonienschiefer (Toarcium) des Nordwestteils der DDR.
Z. Angew. Geol. 21, 481-489

KÜSPERT, W. (1977): Sauerstoff- und Kohlenstoff-Isotopenverhältnisse von Karbonaten aus Lias delta bis Dogger alpha Südwestdeutschlands.
Unveröffentlichte Diplomarbeit, Inst. f. Geol. u. Paläont., Tübingen

KÜSPERT, W. (1982): Environmental changes during oil shale deposition as deduced from stable isotope ratios, in: EINSELE & SEILACHER (eds): Cyclic and event stratification. Springer-Verlag, Berlin, pp. 482-501

KVENVOLDEN, K.A. (1962): Normal paraffin hydrocarbons in sediments from San Francisco Bay, California.
Am. Ass. Petr. Geol. Bull. 46, 1643-1652

KVENVOLDEN, K.A. (1970): Evidence for transformations of normal fatty acids in sediments, in: HOBSON & SPEERS (eds): Adv. Org. Geochem. 1966. Pergamon Press, Oxford, pp. 335-366

KVENVOLDEN, K.A., SQUIRES, R.M. (1967): Carbon isotopic composition of crude oils from Ellenburger Group (Lower Ordivician), Permian Basin, West Texas and western New Mexico.
Am. Ass. Petr. Geol. Bull. 51, 1293-1303

KVENVOLDEN, K.A., WEISER, D. (1967): A mathematical model of a geochemical process: Normal paraffin formation from normal fatty acids.
Geochim. Cosmochim. Acta 31, 1281-1309

LAND, L.S., EPSTEIN, S. (1970): Late Pleistocene diagenesis and dolomitization, North Jamaica.
Sedimentology 14, 187-200

LAND, L.S., SALEM, M.R.I., MORROW, D.W. (1975): Paleohydrology of ancient dolomites: Geochemical evidence.
Am. Ass. Petr. Geol. Bull. 59, 1602-1625

LANDERGREN, S. (1954): On the relative abundance of the stable carbon isotopes in marine sediments.
Deep-Sea Res. 1, 98-120

LAPLANTE, R.E. (1974): Hydrocarbon generation in Gulf Coast Tertiary sediments.
Am. Ass. Petr. Geol. Bull. 58, 1281-1289

LAWRENCE, J.R. (1973): Interstitial water studies, Leg 15, stable oxygen and carbon isotope variations in water, carbonates and silicates from the Venezuela Basin (Site 149) and the Aves Rise (Site 148).
Init. Rep. DSDP 20, 891-899

LEEUW, J.W.DE, SIMONEIT, B.R., BOON, J.J., RIJPSTRA, W.J.C., LANGE, F.DE, LEEDEN, J.C.W.v.d., CORREIA, V.A., BURLINGAME, A.L., SCHENCK, P.A. (1977): Phytol derived compounds in the geosphere, in: CAMPOS & GOÑI (eds): Adv. Org. Geochem. 1975, ENADIMSA, Madrid, pp. 61-80

LERMAN, J.C. (1974): Isotope "Paleothermometers" on continental matter: Assessment Colloques Internationaux du C.N.R.S. No. 219 -
Les méthodes quantitatives d'étude des variations du climat au cours du Pleistocène, pp. 163-181

LERMAN, J.C., LONG, A. (1978): Carbon-13 as climate indicator, factors controlling stable carbon isotope ratios in tree rings.
Geol. Survey Open-File Rep. 78-701, 248-249

LÉTOLLE, R., RENARD, M., BOURBON, M., FILLY, A. (1978): O-18 and C-13 isotopes in Leg 44 carbonates: A comparison with the Alpine series.
Init. Rep. DSDP 44, 567-573

LEVENTHAL, J.S., THRELKELD, Ch.N. (1978): Carbon-13/Carbon-12 isotope fractionation of organic matter associated with uranium ores induced by alpha irradiation.
Science 202, 430-432

LEYTHAEUSER, D. (1973): Effects of weathering on organic matter in shales. Geochim. Cosmochim. Acta 37, 113-120

LIBBY, L.M. (1972): Multiple thermometry in paleoclimate and historic climate. J. Geophys. Res. 77, 4310-4317

LIBBY, L.M., PANDOLFI, L.J., PAYTON, P.H., MARSHALL, J. III, BECKER, B., GIERTZ-SIENBENLIST, V. (1976): Isotopic tree thermometers. Nature, 261, 284-288

LIPPMANN, F. (1973): Sedimentary Carbonate Minerals. Springer-Verlag, Berlin

LLOYD, R.M. (1964): Variations in the oxygen and carbon isotope ratios of Florida bay mollusks and their environmental significance. J. Geol. 72, 84-111

LOUIS, M.C. (1966): Etudes géochimiques sur les schistes cartons du Toarcien du Bassin de Paris, in: HOBSON & LOUIS (eds): Adv. Org. Geochem. 1964. Pergamon Press, Oxford, pp. 85-94

LOUIS, M.C., TISSOT, B.P. (1967): Influence de la température et de la pression sur la formation des hydrocarbures dans les argiles a kérogène. Proc. 7th World Petr. Congr. 2, 47-60

MAGARITZ, M. (1974): Lithification of chalky limestone: A case study in Senonian rocks from Israel. J. Sediment. Petrol. 44, 947-954

MAGARITZ, M. (1975): Sparitization of a pelleted limestone: A case study of carbon and oxygen isotopic composition. J. Sediment. Petrol 45, 599-603

MANSKAYA, S.M., DROZDOVA, T.V. (1968): Geochemistry of organic substances. Pergamon Press, Oxford

MARCHAND, A., LIBERT, P., COMBAZ, A. (1969): Essai de charactérisation physico-chimique de la diagenèse de quelques roches organiques "biologiquement homogènes". Rev. Inst. Fr. Pétr. 24, 3-20

MARGOLIS, S.V., KROOPNICK, P.M., GOODNEY, D.E., DUDLEY, W.C., MAHONEY, M.E. (1975): Oxygen and carbon isotopes from calcareous nannofossils as paleoceanographic indicators. Science 189, 555-557

MATHEWS, T.D., FREDERICKS, A.D., SACKETT, W.M. (1972): Texas A. and M. University radiocarbon dates II. Radiocarbon 14, 452-455

MATTER, A., DOUGLAS, R.G., PERCH-NIELSEN, K. (1975): Fossil preservation, geochemistry and diagenesis of pelagic carbonates from Shatsky Rise, northwest Pacific. Init. Rep. DSDP 32, 891-921

MAUPIN, C. (1975): Étude stratigraphique et micropaléontologique du Lias de la côte vendéenne. These, Pierre et Marie Curie, Paris

MAXWELL, J.R., COX, R.E., ACKMAN, R.G., HOOPER, S.N. (1972): The diagenesis and maturation of phytol. The stereochemistry of 2,6,10,14-tetramethylpentadecane from an ancient sediment, in: v.GAERTNER & WEHNER (eds): Adv. Org. Geochem. 1971, Pergamon Press, Oxford, pp. 277-291

McCREA, J.M. (1950): Isotopic chemistry of carbonates and a paleo-temperature-scale.
J. Chem. Phys. 18, 849-857

McIVER, R.D. (1962): Ultrasonics - A rapid method for removing soluble organic matter from sediments.
Geochim. Cosmochim. Acta 26, 343-345

McIVER, R.D. (1967): Composition of kerogen - clue to its role in origin of petroleum.
Proc. 7th World Petr. Congr. 2, 25-36

McKENZIE, J., BERNOULLI, D., GARRISON, R.E. (1978): Studies on lithification and diagenesis. 1. Lithification of pelagic-hemipelagic sediments at DSDP site 372: Oxygen isotope alteration with diagenesis.
Init. Rep. DSDP, 42/1, 473-478

McKINNEY, C.R., McCREA, J.M., EPSTEIN, S., ALLEN, H.A., UREY, H.C. (1950): Improvements in mass spectrometers for the measurement of small differences in isotope abundance ratios.
Rev. Sci. Instr. 21, 724-730

McKIRDY, D.M., COOK, P.J. (1976): Organic and inorganic geochemistry of sediments in a deep ocean trough (DSDP 262, Timor Sea).
25. Int. Geol. Congr. Abs., Sydney, 2, 353-354

MEINSCHEIN, W.G. (1961): Significance of hydrocarbons in sediments and petroleum.
Geochim. Cosmochim. Acta 22, 58-64

MILLIMAN, J.D. (1974): Marine carbonates. Springer-Verlag, Berlin

MILNER, C.W.D., ROGERS, M.A., EVANS, C.R. (1977): Petroleum transformations in reservoirs.
J. Geochem. Exploration 7, 101-153

MIMRAN, Y. (1977): Chalk deformation and large-scale migration of calcium carbonate.
Sedimentology 24, 333-360

MAROWSKY, G. (1969): Schwefel-, Kohlenstoff- und Sauerstoffisotopenuntersuchungen am Kupferschiefer als Beitrag zur genetischen Deutung.
Contrib. Mineral. Petrol. 22, 290-334

MOOK, W.-G. (1971): Paleotemperatures and chlorinities from stable carbon and oxygen isotopes in shell carbonate.
Palaeogeogr. Palaeoclim. Palaeoecol. 9, 245-263

MOOK, W.G., BOMMERSON, J.C., STAVERMAN, W.H. (1974): Carbon isotope fractionation between dissolved bicarbonate and gaseous carbon dioxide.
Earth Planet. Sci. Lett. 22, 169-176

MOOK, W.G., VOGEL, J.C. (1968): Isotopic equilibrium between shells and their environment.
Science 159, 874-875

MOORE, P.D. (1974): Misunderstandings over C_4 carbon fixation.
Nature 252, 438-439

MORRIS, K.A. (1979): A classification of Jurassic marine shale sequences: An example from the Toarcian (Lower Jurassic) of Great Britain.
Palaeogeogr., Palaeoclim., Palaeoecol. 26, 117-126

MÜLLER, G., BLASCHKE, R. (1969): I. Zur Entstehung des Posidonienschiefers (Lias ε).
Naturwiss. 56, 635
II. Zur Entstehung des Tiefsee-Kalkschlammes im Schwarzen Meer.
Naturwiss. 56, 561-562

MÜLLER, G., BLASCHKE, R. (1971): Coccoliths: Important rock-forming elements in bituminous shales of Central Europe.
Sedimentology 17, 119-124

MÜLLER, E.P., MAASS, J., HÜBNER, H. (1966): Zur Geochemie des Poreninhalts der Sedimente der Kohlenwasserstofflagerstätten im Thüringer Becken unter besonderer Berücksichtigung der isotopen Zusammensetzung des Kohlenstoffs.
Práce ústavu vyzkumneho CS naftovych dolu 24, 221-232

MÜLLER, E.P., WIENHOLZ, R. (1968): Isotopengeochemie und Erdölgenese.
Z. Angew. Geol. 14, 176-182

MURATA, K.J., FRIEDMAN, I.I., MADSEN, B.M. (1967): Carbon-13-rich diagenetic carbonates in Miocene formation of California and Oregon.
Science 156, 1484-1486

MURPHEY, B.F. (1941): The relative abundance of the isotopes of carbon and oxygen.
M.A. thesis, Univ. of Minnesota

MURPHEY, B.F., NIER, A.O. (1941): Variations in the relative abundance of carbon isotopes.
Phys. Rev. 59, 771-772

MURPHY, M.T.J. (1969): Analytical methods, in: EGLINGTON & MURPHY (eds): Organic Geochemistry, Springer-Verlag, Berlin, pp. 74-88

NAGY, B., COLOMBO, U. (eds) (1967): Fundamental aspects of petroleum geochemistry.
Elsevier, Amsterdam

NAKAI, N. (1960): Carbon isotope fractionation of natural gas in Japan.
J. Earth Sci. Nagoya Univ. 8, 174-180

NEUBRONNER, K. (1921): Beiträge zur Kenntnis des Schieferöls aus Württemberg.
Diss., Univ. Stuttgart

NEWMAN, J.W., PARKER, P.L., BEHRENS, E.W. (1973): Organic carbon isotope ratios in Quarternary cores from the Gulf of Mexico.
Geochim. Cosmochim. Acta 37, 225-238

NIER, A.O. (1947): A mass spectrometer for isotope and gas analysis.
Rev. Sci. Instr. 18, 398-411

NIER, A.O. (1950): A redetermination of the relative abundances of the isotopes of carbon, nitrogen, oxygen, argon and potassium.
Phys. Rev. 77, 789

NIER, A.O., GULBRANSEN, E.A. (1939): Variations in the relative abundance of carbon isotopes.
J. Am. Chem. Soc. 61, 697-698

NISSENBAUM, A. (1974): The organic geochemistry of marine and terrestrial humic substances: Implications of carbon and hydrogen isotope studies, in: TISSOT & BIENNER (eds): Adv. Org. Geochem. 1973. Editions Technip, Paris, pp. 39-52

NISSENBAUM, A., BAEDECKER, M.J., KAPLAN, I.R. (1972b): Organic geochemistry of Dead Sea sediments.
Geochim. Cosmochim. Acta 36, 709-727

NISSENBAUM, A., KAPLAN, I.R. (1972): Chemical and isotopic evidence for the in situ origin of marine humic substances.
Limnol. Oceanogr. 17, 570-582

NISSENBAUM, A., PRESLEY, B.J., KAPLAN, I.R. (1972a): Early diagenesis in a reducing fjord, Saanich Inlet, British Columbia. I. Chemical and isotopic changes in major components of interstitial water.
Geochim. Cosmochim. Acta 36, 1007-1027

NISSENBAUM, A., SCHALLINGER, K.M. (1974): The distribution of the stable carbon isotopes (13-C/12-C) in fractions of soil organic matter.
Geoderma 11, 137-145

NOZAKI, Y., RYE, D.M., TUREKIAN, K.K., DODGE, R.E. (1978): A 200 year record of carbon-13 and carbon-14 variations in a Bermuda coral.
Geophys. Res. Lett. 5, 825-828

OANA, S., DEEVEY, E.S. (1960): Carbon 13 in lake waters, and its possible bearing on paleolimnology.
Am.J.Sci. 258-A, 253-272

ORR, W.L. (1974): Changes in sulfur content and isotopic ratios of sulfur during petroleum maturation - Study of Big Horn Basin Paleozoic oils.
Am. Ass. Petr. Geol. Bull. 58, 2295-2318

OSMOND, C.B., ALLAWAY, W.G., SUTTON, B.G., TROUGHTON, J.H., QUEIROZ, O., LUTTGE, U., WINTER, K. (1973): Carbon isotope discrimination in photosynthesis of CAM plants.
Nature 246, 41-42

OUDIN, J.L. (1970): Analyse géochimique de la matière organique extraite des roches sédimentaires. I. Composés extractibles au chloroform.
Rev. Inst. Fr. Pétr. 25, 3-15

PANDEY, G.C., SHARMA, T. (1970): Oxygen and carbon isotope fractionation between dolomite and calcite in lesser Himalayan and Vindhyan limestones.
Geochim. Cosmochim. Acta 34, 625-628

PARDUE, I.W., SCALAN, R.S., VAN BAALEN, C., PARKER, P.L. (1976): Maximum carbon isotope fractionation in photosynthesis by blue-green algae and a green alga.
Geochim. Cosmochim. Acta 40, 309-312

PARK, R., EPSTEIN, S. (1960): Carbon isotope fractionation during photosynthesis.
Geochim. Cosmochim. Acta 21, 110-126

PARK, R., EPSTEIN, S. (1961): Metabolic fractionation of C-13 and C-12 in plants.
Plant Physiol. 36, 133-138

PARKER, P.L. (1961/62): The biogeochemistry of the stable isotopes of carbon: The isotopic composition of the carbon of fatty acids. Ann. Rep. Div. Geophys. Lab.
Carnegie Inst. Wash. Yb. 61, 187-190

PARKER, P.L. (1964): The biogeochemistry of the stable isotopes of carbon in a marine bay.
Geochim. Cosmochim. Acta 28, 1155-1164

PARKER, P.L., BEHRENS, E.W., CALDER, J.A., SHULTZ, P.J. (1972): Stable carbon isotope ratio variations in the organic carbon from Gulf of Mexico sediments.
Contrib. Mar. Sci. Univ. Texas 16, 139-147

PARKER, P.L., CALDER, J.A. (1970): Stable carbon isotope ratio variations in biological systems, in: HOOD (ed): Organic matter in natural waters. Inst. Mr. Sci (Alaska), Occas. Publ. I, pp. 107-127

PEARSON, F.J.JR., HANSHAW, B.B. (1970): Sources of dissolved carbonate species in groundwater and their effects on carbon-14 dating, in: Isotope hydrology 1970, Vienna, Internat. Atomic Energy Agency, Proc. Ser., pp. 271-286

PELET, R., DEBYSER, Y. (1977): Organic geochemistry of Black Sea cores.
Geochim. Cosmochim. Acta 41, 1575-1586

PERRY, E.A., GIESKES, J.M., LAWRENCE, J.R. (1976): Mg, Ca and 18-O/16-O exchange in the sediment pore water system, hole 149, DSDP.
Geochim. Cosmochim. Acta 40, 413-423

PHILIPPI, G.T. (1965): On the depth, time and mechanism of petroleum generation.
Geochim. Cosmochim. Acta 29, 1021-1049

PHILP, R.P., BROWN, S., CALVIN, M. (1978): Isoprenoid hydrocarbons produced by thermal alteration of Nostoc muscorum and Rhodopseudomonas spheroides.
Geochim. Cosmochim. Acta 42, 63-68

PHILP, R.P., CALVIN, M. (1976): Possible origin of insoluble organic (kerogen) debris in sediments from insoluble cell-wall materials of algae and bacteria.
Nature 262, 134-136

PITMAN, W.C., TALWANI, M. (1972): Sea-floor spreading in the North Atlantic.
Geol. Soc. Am. Bull. 83, 619-646

POMPECKJ, J.F. (1901): Die Jura-Ablagerungen zwischen Regensburg und Regenstauf.
Geognost. Jh. 14, 139-220

POWELL, T.G., McKIRDY, D.M. (1973): The effect of source material, rock type and diagenesis on the n-alkane content of sediments.
Geochim. Cosmochim. Acta 37, 623-633

PRESLEY, B.J., CULP, J., PETROWSKI, Ch., KAPLAN, I.R. (1973): Interstitial water studies, Leg 15, major ions Br, Mn, NH_3, Li, B, Si and 13-C.
Init. Rep. DSDP, 20, 805-809

PRESLEY, B.J., KAPLAN, I.R. (1968): Changes in dissolved sulfate, calcium and carbonate from interstitial water of near-shore sediments.
Geochim. Cosmochim. Acta 32, 1037-1048

QUENSTEDT, F.A. (1843/51): Das Flözgebirge Würtembergs mit besonderer Rücksicht auf den Jura.
Laupp, Tübingen

QUENSTEDT, F.A. (1858): Der Jura.
Laupp, Tübingen

RAISWELL, R.W. (1976): The microbiological formation of carbonate concretions in the Upper Lias of NE England.
Chem. Geol. 18, 227-244

RANKAMA, K. (1948a): A note on the original isotopic composition of terrestrial carbon.
J. Geol. 56, 199-209

RANKAMA, K. (1948b): New evidence of the origin of pre-Cambrian carbon.
Geol. Soc. Am. Bull. 59, 389-416

RANKAMA, K. (1954): The isotope constitution of carbon in ancient rocks as an indicator of its biogenic or non-biogenic origin.
Geochim. Cosmochim. Acta 5, 142-152

RANKAMA, K. (1963): Progress in Isotope Geology, John Wiley & Sons, New York

RAYNAUD, J.F., ROBERT, O. (1976): Les méthodes d'étude optique de la matière organique.
Bull. Centre Rech. Pau 10, 109-127

REDDING, C.E. (1977): D/H-isotope analyses on extracts and kerogens from samples of sedimentary origin.
BGR, Hannover, ET 3003 A, B 1.1

REDDING, C.E. (1978): Hydrogen and carbon isotopes in coals and kerogens.
Geol. Survey Open File Rep. 78-701, 348-349

REDDING, C.E., SCHOELL, M. (1980): Hydrogen and carbon isotopic composition of coals and kerogens, in: DOUGLAS & MAXWELL (eds): Adv. Org. Geochem. 1979, Pergamon Press, Oxford, pp. 711-723

REED, W.E., KAPLAN, I.R. (1977): The chemistry of marine petroleum seeps.
J. Geochem. Exploration 7, 255-293

REIBACH, P.H., BENEDICT, C.R. (1977): Fractionation of stable carbon isotopes by phosphoenolpyruvate carboxylase from C_4 plants.
Plant Physiol. 59, 564-568

REIBACH, P.H., WONG, W.W., BENEDICT, C.R. (1978): The enzymatic fractionation of $H^{12}CO_3^-$-$H^{13}CO_3^-$ by phosphoenolpyruvate carboxylase.
Plant. Physiol. Suppl. 61, 110 (Abstr.)

RIEBER, H. (1973): Fauna und Stratigraphie einer oolithischen Kalkbank aus dem Toarcium von Gipf (Kanton Aargau, Schweiz).
Eclogae Geol. Helv. 66, 657-665

RIEGRAF, W. (1980): Kartierung im Kristallin und Jura des Truc de Balduc (Departement Lozère, Südfrankreich), unter besonderer Berücksichtigung von Fazies und Fauna des bituminösen Untertoarciums.
Unveröffentlichte Diplomarbeit, Inst. f. Geol. u. Paläont., Tübingen

RILEY, J.P., CHESTER, R. (1971): Introduction to marine chemistry.
Acad. Press, London

RILEY, J.P., SKIRROW, G. (eds) (1975-76): Chemical Oceanography. 6 Bde, 2. Aufl.
Acad. Press, London

ROBERT, P. (1971): Étude pétrographique des matières organiques insolubles par la mesure de leur pouvoir réflecteur - Contribution à l'exploration pétrolière et à la connaissance des bassins sédimentaires.
Rev. Inst. Fr. Pétr. 24, 105-136

ROBERTS, H.H., WHELAN III, T. (1975): Methane-derived carbonate cements in barrier and beach sands of a subtropical delta complex.
Geochim. Cosmochim. Acta 39, 1085-1089

ROBIN, P.L. (1975): Caractérisation des kérogènes et de leur évolution par spectroscopie infrarouge.
Diss., Univ. Louvain

ROBIN, P.L.,ROUXHET, P.G. (1976): Contribution des differentes fonctions chimiques dans les bandes d'absorption infrarouge des kérogènes situées à 1710, 1630 et 3430 cm^{-1}.
Rev. Inst. Fr. Pétr. 31, 955-977

ROBIN, P.L., ROUXHET, P.G. (1978): Characterization of kerogens and study of their evolution by infrared spectroscopy: carbonyl and carboxyl groups.
Geochim. Cosmochim. Acta 42, 1341-1349

ROBIN, P.L., ROUXHET, P.G., DURAND, B. (1977): Caractérisation des kérogènes et de leur évolution par spectroscopie infrarouge: Fonctions hydrocarbonées, in: CAMPOS & GOÑI (eds): Adv. Org. Geochem. 1975. ENADIMSA, Madrid, pp. 693-716

ROBINSON, W.E. (1969a): Isolation procedures for kerogens and associated soluble organic materials, in: EGLINGTON & MURPHY (eds): Organic Geochemistry.
Springer-Verlag, Berlin, pp. 181-195

ROBINSON, W.E. (1969b): Kerogen of the Green River formation, in: EGLINTON & MURPHY (eds): Organic Geochemistry. Springer-Verlag, Berlin, pp. 619-637

ROBINSON, W.E., CUMMINS, J.J., DINNEEN, G.U. (1965): Changes in Green River oil-shale paraffins with depth.
Geochim. Cosmochim. Acta 29, 240-258

ROGERS, M.A., KOONS, B. (1969): Organic carbon δ13C values from Quaternary marine sequences in the Gulf of Mexico: A reflection of paleotemperature changes.
Trans. Gulf Coast Assoc. Geol. Soc. 19, 529-534

ROGERS, M.A., VAN HINTE, J.E., SUGDEN, J.G. (1972): Organic carbon 13-C values from Cretaceous, Tertiary and Quaternary marine sequences in the North Atlantic.
Init. Rep. DSDP 12, 1115-1121

ROGINSKI, S.S. (1962): Theoretische Grundlagen der Isotopenchemie.
Berlin

ROSCHER, B. (1983): Stratigraphie und Mikrofauna des süddeutschen Toarcium (Ober-Lias).
Diss., Tübingen (in Vorbereitung)

ROSENFELD, W.D., SILVERMAN, S.R. (1959): Carbon isotope fractionation in bacterial production of methane.
Science 130, 1658-1659

RÖSLER, H.J., PILOT, J., HARZER, D., KRÜGER, P. (1968): Isotopengeochemische Untersuchungen (O,S,C) an Salinar- und Sapropelsedimenten Mitteleuropas.
23. Int. Geol. Congr. 6, 89-100

ROUND, F.E. (1975): Biologie der Algen. 2. Aufl., Thieme, Stuttgart

ROUXHET, P.G., ROBIN, P.L., NICAISE, G. (1980): Characterization of kerogens and of their evolution by infrared spectroscopy, in: DURAND (ed): Kerogen.
Editions Technip, Paris, pp. 163-190

RUBINSON, M., CLAYTON, R.N. (1969): Carbon-13 fractionation between aragonite and calcite.
Geochim. Cosmochim. Acta 33, 997-1002

SACKETT, W.M. (1964): The depositional history and isotopic organic carbon composition of marine sediments.
Mar. Geol. 2, 173-185

SACKETT, W.M. (1968): Carbon isotope composition of natural methane occurrences.
Am. Ass. Petr. Geol. Bull. 52, 853-857

SACKETT, W.M., CHUNG, H.M. (1979): Experimental confirmation of the lack of carbon isotope exchange between methane and carbon oxides at high temperatures.
Geochim. Cosmochim. Acta 43, 273-276

SACKETT, W.M., EADIE, B.J., EXNER, M.E. (1974a): Stable isotope composition of organic carbon in recent Antarctic sediments, in: TISSOT & BIENNER (eds): Adv. Org. Geochem. 1973. Editions Technip, Paris, pp. 661-671

SACKETT, W.M., ECKELMANN, W.R., BENDER, M.L., BÉ, A.W.H. (1965): Temperature dependance of carbon isotope composition in marine plankton and sediments.
Science 148, 235-237

SACKETT, W.M., MENENDEZ, R. (1972): Carbon isotope study of the hydrocarbons and kerogen in the Aquitaine Basin, Southwest Frace, in: v.GAERTNER & WEHNER (eds): Adv. Org. Geochem. 1971. Pergamon Press, Oxford, pp. 523-534

SACKETT, W.M., MOORE, W.S. (1966): Isotopic variations of dissolved inorganic carbon.
Chem. Geol. 1, 323-328

SACKETT, W.M., NAKAPARKSIN, S., DALRYMPLE, D. (1970): Carbon isotope effects in methane production by thermal cracking, in: HOBSON & SPEERS (eds): Adv. Org. Geochem. 1966, Pergamon Press, Oxford, pp. 37-53

SACKETT, W.M., POAG, O.W., EADIE, B.J. (1974b): Kerogen recycling in the Ross Sea, Antarctica.
Science 185, 1045-1047

SACKETT, W.M., RANKIN, J.G. (1970): Paleotemperatures for the Gulf of Mexico.
J. Geophys. Res. 75, 4557-4560

SACKETT, W.M., THOMPSON, R.R. (1963): Isotopic organic carbon composition of recent continental derived clastic sediments of eastern gulf coast, Gulf of Mexico.
Am. Ass. Petr. Geol. Bull. 47, 525-531

SAITO, T., VAN DONK, J. (1974): Oxygen and carbon isotope measurements of Late Cretaceous and Early Tertiary foraminifera.
Micropaleontology, 20, 152-177

SALGER, M., SCHMIDT-KALER, H. (1973): Sedimentologische Untersuchungen im Lias von Altdorf bei Nürnberg (Fränkische Alb).
Geologica Bavarica 67, 162-168

SASS, E., KOLODNY, T. (1972): Stable isotopes, chemistry and petrology of carbonate concretions.
Chem. Geol. 10, 261-286

SAVIN, S.M., DOUGLAS, R.G. (1973): Stable isotope and magnesium geochemistry of recent planktonic foraminifera from the South Pacific.
Geol. Soc. Am. Bull. 84, 2327-2342

SAVIN, S.M., EPSTEIN, S. (1970): The oxygen and hydrogen isotope geochemistry of ocean sediments and shales.
Geochim. Cosmochim. Acta 34, 43-63

SAXBY, J.D. (1970a): Isolation of kerogen in sediments by chemical methods.
Chem. Geol. 6, 173-184

SAXBY, J.D. (1970b): Technique for the isolation of kerogen from sulfide ores.
Geochim. Cosmochim. Acta 34, 1317-1326

SAYLES, F.L., MANHEIM, F.T. (1975): Interstitial solutions and diagenesis in deeply buried marine sediments: Results from the Deep Sea Drilling Project.
Geochim. Cosmochim. Acta 39, 103-127

SCALAN, R.S. (1972): Reservoir analysis.
United States Patent 3,639,201, Mar.14, Washington, DC.

SCALAN, R.S., MORGAN, T.D. (1970): Isotope ratio mass spectrometer instrumentation and application to organic matter contained in recent sediments.
Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. 4, 267-281

SCHEFFER, F., SCHACHTSCHABEL, P. (1966): Lehrbuch der Bodenkunde.
Enke-Verlag, Stuttgart

SCHENCK, P.A. (1969): The predominance of the C_{22} n-alkane in rock extracts, in: SCHENCK & HAVENAAAR (eds): Adv. Org. Geochem. 1968. Pergamon Press, Oxford, pp. 261-268

SCHENCK, P.A., HAVENAAR, I. (eds) (1969): Advances in Organic Geochemistry 1968.
Pergamon Press, Oxford

SCHIEGL, W.E. (1972): Deuterium content of peat as a paleoclimatic recorder.
Science 175, 512-513

SCHIEGL, W.E. (1974): Climatic significance of deuterium abundance in growth rings of Picea.
Nature 251, 582-584

SCHIEGL, W.E., VOGEL, J.C. (1970): Deuterium content of organic matter.
Earth Planet Sci. Lett. 7, 307-313

SCHIRMER, W. (1974): Übersicht über die Lias-Gliederung im nördlichen Vorland der Frankenalb.
Z. Deutsch. Geol. Ges. 125, 173-182

SCHNEIDER, H., GELPI, E., BENNETT, E.O., ORÓ, J. (1970): Fatty acids of geochemical significance in microscopic algae.
Phytochemistry 9, 613-617

SCHNITTMANN, F.X. (1971): Neun Profile durch Lias und unteren Dogger bei Hirschau in der Oberpfalz.
Acta Albertina Ratisbon. 31, 101-112

SCHOELL, M. (1978): Chemismus und isotopische Zusammensetzung von Erdölen des süddeutschen Alpenvorlandes.
Erdöl-Erdgas-Z. 94, 119-125

SCHOELL, M. (1980): The hydrogen and carbon isotopic composition of methane from natural gases of various origins.
Geochim. Cosmochim. Acta 44, 649-661

SCHOELL, M., REDDING, C. (1978): Hydrogen isotopic composition of selected crude oils and their fractions.
Geol. Survey Open-File Rep. 78-701, 384-385

SCHOELL, M., WELLMER, F.-W. (1981): Anomalous 13-C depletion in early Precambrian graphites from Superior Province, Canada. Nature 290, 696-699

SCHOLLE, P.A. (1974): Diagenesis of Upper Cretaceous chalks from England, Northern Ireland, and the North Sea, in: HSÜ & JENKYNS (eds): Pelagic sediments: On land and under the sea. Spec. Publ. Int. Ass. Sediment. 1, 177-210

SCHOLLE, P.A. (1977): Chalk diagenesis and its relation to petroleum exploration: Oil from chalks, a modern miracle.
Am. Ass. Petr. Geol. Bull. 61, 982-1009

SCHOLLE, P.A., ARTHUR, M.A. (1976): Carbon-isotopic fluctuations in Upper Cretaceous sediments: An indicator of paleo-oceanic circulation.
Geol. Soc. Am. Abstr. Programs 8, 1089

SCHOLLE, P.A., ARTHUR, M.A. (1980): Carbon isotope fluctuations in Cretaceous pelagic limestones: Potential stratigraphic and petroleum exploration tool.
Am. Ass. Petr. Geol. Bull. 64, 67-87

SCHWARCZ, H.P. (1969): The stable isotopes of carbon, in: WEDEPOHL (ed): Handbook of Geochemistry 6-B-I.
Springer-Verlag, Berlin

SECKBACH, J., KAPLAN, I.R. (1973): Growth pattern and C-13/C-12 isotope fractionation of Cyanidium caldarium and hot spring algal mats.
Chem. Geol. 12, 161-169

SEILACHER, A. (1982): Ammonite shells as habitats in the Posidonia Shales of Holzmaden - floats or benthic islands?
N. Jb. Geol. Paläont. Mh. 1982, 98-114

SELL, G. (ed) (1951): Oil Shale and Cannel Coal.
Institute of Petroleum, London

SHACKLETON, N.J. (1965): The high precision isotopic analyses of oxygen and carbon in carbon dioxide.
J. Sci. Instr. 42, 689-692

SHARMA, T., CLAYTON, R.N. (1965): Measurement of 18-O/16-O ratios of total oxygen of carbonates.
Geochim. Cosmochim. Acta 29, 1347-1353

SHEPPARD, S.M.F., SCHWARCZ, H.P. (1970): Fractionation of carbon and oxygen isotopes and magnesium between metamorphic calcite and dolomite.
Contrib. Mineral. Petrol. 26, 161-198

SHIMOYAMA, A., JOHNS, W.D. (1972): Formation of alkanes from fatty acids in the presence of $CaCO_3$.
Geochim. Cosmochim. Acta 36, 87-91

SHOLKOVITZ, E. (1973): Interstitial water chemistry of the Santa Barbara Basin sediments.
Geochim. Cosmochim. Acta 37, 2043-2073

SHULTZ, D.I., CALDER, J.A. (1976): Organic carbon 13-C/12-C variations in estuarine sediments.
Geochim. Cosmochim. Acta 40, 381-385

SILVERMAN, S.R. (1962): Evidence for an age effect in the composition of natural organic materials (abs).
Geol. Soc. Am. Spec. Paper 68, 272

SILVERMAN, S.R. (1964): Investigations of petroleum origin and evolution mechanisms by carbon isotope studies, in: CRAIG, MILLER, WASSERBURG (eds): Isotopic and cosmic chemistry. North-Holland Publ. Co., Amsterdam, pp. 92 ff.

SILVERMAN, S.R. (1967): Carbon isotopic evidence for the role of lipids in petroleum formation.
J. Am. Oil Chem. Soc. 44, 691-695

SILVERMAN, S.R., EPSTEIN, S. (1958): Carbon isotopic compositions of petroleum and other sedimentary organic materials.
Am. Ass. Petr. Geol. Bull. 42, 998-1012

SIMONEIT, B.R.T. (1978): Organic geochemistry of terrigenous muds and various shales from the Black Sea.
Init. Rep. DSDP 42/2, 749-753

SIMONEIT, B.R.T., BRENNER, S., PETERS, K.E., KAPLAN, I.R. (1978): Thermal alteration of Cretaceous black shale by basaltic intrusions in the Eastern Atlantic.
Nature 273, 501-504

SMITH, P.V. (1954): Studies on origin of petroleum: Occurrence of hydrocarbons in recent sediments.
Am. Ass. Petr. Geol. Bull. 38, 377-404

SMITH, J.W. (1961): Ultimate composition of organic material in Green River oil shale.
U.S. Bur.Mines Rept. Invest. 5725

SMITH, B.N. (1972): Natural abundance of the stable isotopes of carbon in biological systems.
Bioscience 22, 226-231

SMITH, D.B., DOWING, R.A., MONKHOUSE, R.A., OTLET, R.L., PEARSON, F.J. (1976a): Stable carbon and oxygen isotope ratios of groundwaters from the Chalk and Lincolnshire Limestone.
Nature 257, 783-784

SMITH, B.N., EPSTEIN, S. (1970): Biogeochemistry of the stable isotopes of hydrogen and carbon in salt marsh biota.
Plant. Physiol. 46, 738-742

SMITH, B.N., EPSTEIN, S. (1971): Two categories of 13-C/12-C ratios for higher plants.
Plant. Physiol. 47, 380-384

SMITH, J.W., FUTA, K. (1974): Direct determination of organic hydrogen in oil shales by low-temperature ashing.
Chem. Geol. 14, 31-38

SMITH, B.N., OLIVER, J., McMILLAN, C. (1976b): Influence of carbon source, oxygen concentration, light intensity, and temperature on 13-C/12-C ratios in plant tissues.
Bot. Gaz. 137, 99-104

SPAETH, C., HOEFS, I., VETTER, U. (1971): Some aspects of isotopic composition of belemnites and related paleotemperatures.
Geol. Soc. Am. Bull. 82, 3139-3150

STACH, E., MACKOWSKY, M.Th., TEICHMÜLLER, M., TAYLOR, G.H., CHANDRA, D., TEICHMÜLLER, R. (1975): Stach's Textbook of Coal Petrology. 2nd ed.,
Gebr. Bornträger, Berlin

STAHL, W.J. (1977a): Carbon and nitrogen isotopes in hydrocarbon research and exploration.
Chem. Geol. 20, 121-149

STAHL, W.J. (1977b): 13-C/12-C-Isotopenverhältnisse von Methan als Reifemerkmal der zugehörigen organischen Muttersubstanz. Bericht, BGR, Hannover

STAHL, W.J. (1978): Source rock-crude oil correlation by isotopic type-curves.
Geochim. Cosmochim. Acta 42, 1573-1577

STAPLIN, F.L. (1969): Sedimentary organic matter, organic metamorphism, and oil and gas occurrence.
Bull. Can. Petr. Geol. 17, 47-66

STEEMANN NIELSEN, E. (1966): The uptake of free CO_2 and HCO_3^- during photosynthesis of plankton algae with special reference to the coccolithophorid Coccolithus huxleyi.
Physiol. Plant. 19, 232-240

STUERMER, D.H., PETERS, K.E., KAPLAN, I.R. (1978): Source indicators of humic substances and proto-kerogen. Stable isotope ratios, elemental compositions and electron spin resonance spectra.
Geochim. Cosmochim. Acta 42, 989-998

STUERMER, D.H., SIMONEIT, B.R.T. (1978): Varying sources for the lipids and humic substances at site 391. Blake-Bahama Basin, DSDP Leg 44.
Init. Rep. DSDP 44, 587-591

STUIVER, M. (1975): Climate versus changes in 13-C content of the organic components of lake sediments during the late Quaternary.
Quaternary Res. V 5, 251-262

STUIVER, M. (1978): Atmospheric carbon dioxide and carbon reservoir changes.
Science 199, 253-258

SWAIN, F.M. (1970): Non-marine organic geochemistry.
Cambridge University Press

SWEENEY, R.E., KAPLAN, I.R. (1973): Pyrite framboid formation: laboratory synthesis and marine sediments.
Econ. Geol. 68, 618-634

TAN, F.C., HUDSON, J.D. (1971): Carbon and oxygen isotopic relationships of dolomites and co-existing calcites, Great Estuarine Series (Jurassic), Scotland.
Geochim. Cosmochim. Acta 35, 755-767

TAN, F.C., HUDSON, J.D. (1974): Isotopic studies of the palaeoecology and diagenesis of the Great Estuarine Series (Jurassic) of Scotland.
Scottish J. Geol. 10, 91-128

TAN, F.C. HUDSON, J.D., KEITH, M.L. (1970): Jurassic (Callovian) paleotemperatures from Scotland.
Earth Planet. Sci. Lett. 9, 421-426

TAPPAN, H. (1968): Primary production, isotopes, extinctions and the atmosphere.
Palaeogeogr. Palaeoclim. Palaeoecol. 4, 187-210

TARUTANI, T., CLAYTON, R.N., MAYEDA, T.K. (1969): The effect of polymorphism and magnesium substitution on oxygen isotope fractionation between calcium carbonate and water.
Geochim. Cosmochim. Acta 33, 987-996

TEICHMÜLLER, M. (1971): Anwendung kohlepetrographischer Methoden bei Erdöl- und Erdgasprospektion.
Erdöl u. Kohle 24, 69-76

TEICHMÜLLER, M., OTTENJANN, K. (1977): Liptinite und lipoide Stoffe in einem Erdölmuttergestein.
Erdöl u. Kohle 30, 387-398

THIERSTEIN, H., BERGER, W.H. (1978): Injection events in ocean history.
Nature 276, 461-466

THODE, H.G., SHIMA, M., REES, C.E., KRISHNAMURTY, K.V. (1965): Carbon-13 isotope effects in systems containing carbon dioxide, bicarbonate, carbonate, and metal ions.
Canad. J. Chem. 43, 582-595

THOMPSON, G. (1972): A geochemical study of some lithified carbonate sediments from the deep-sea.
Geochim. Cosmochim. Acta 36, 1237-1253

THORSTENSON, D.C. (1970): Equilibrium distribution of small organic molecules in natural waters.
Geochim. Cosmochim. Acta 34, 745-770

THORSTENSON, D.C., MACKENZIE, F.T. (1974): Time variability of pore water chemistry in recent carbonate sediments, Devil's Hole, Harrington Sound, Bermuda.
Geochim. Cosmochim. Acta 38, 1-19

TIETZE, K., GEYH, M., MÜLLER, H., SCHRÖDER, L., STAHL, W., WEHNER, H. (1980): The genesis of the methane in Lake Kivu (Central Africa).
Geol. Rdsch. 69, 452-472

TISSOT, B., BIENNER, F. (eds) (1974): Advances in Organic Geochemistry 1973.
Editions Technip, Paris

TISSOT, B., CALIFET-DEBYSER, Y., DEROO, G., OUDIN, J.L. (1971): Origin and evolution of hydrocarbons in Early Toarcian shales.
Am. Ass. Petr. Geol. Bull. 55, 2177-2193

TISSOT, B., DEROO, G., HOOD, A. (1978): Geochemical study of the Uinta Basin: Formation of petroleum from the Green River formation.
Geochim. Cosmochim. Acta 42, 1469-1486

TISSOT, B., DURAND, B., ESPITALIÉ, J., COMBAZ, A. (1974): Influence of nature and diagenesis of organic matter in formation of petroleum.
Am. Ass. Petr. Geol. Bull. 58, 499-506

TISSOT, B., PELET, R., ROUCACHÉ, J., COMBAZ, A. (1977): Utilisation des alcanes comme fossiles géochimiques indicateurs des environments géologiques, in: CAMPOS & GOÑI, J. (eds): Adv. Org. Geochem. 1975. ENADIMSA, Madrid, pp. 117-154

TISSOT, B., WELTE, D.H. (1978): Petroleum formation and occurrence. Springer-Verlag, Berlin

TRASK, P.D. (1932): Origin and environment of source sediments of petroleum. Gulf Publ. Co.,Houston, Texas

TROUGHTON, J.H. (1972): Carbon isotopic fractionation by plants, in: RAFTER & GRANT-TAYLOR (eds): Proc. 8th Int. Radiocarbon Dating Conf., N.Z. Roy. Soc. E 39-57

TROUGHTON, J.H., CARD, K.A. (1975): Temperature effect on the carbon isotope ration of C_3, C_4 and Crassulacean-acid-metabolism (CAM) plants. Planta 123, 185-190

TROUGHTON, J.H., CARD, K.A., HENDY, C.H. (1974): Photosynthetic pathways and carbon isotope discrimination by plants. Carnegie Inst. Wash. Yb. 73, 768-780

TYSON, R.V., WILSON, R.C.L., DOWNIE, C. (1979): A stratified water column environmental model for the type Kimmeridge Clay. Nature, 277, 377-380

UREY, H.C. (1947): The thermodynamic properties of isotopic substances. J. Chem. Soc. 1947, 562-581

URLICHS, M. (1971): Alter und Genese des Belemnitenschlachtfeldes im Toarcium von Franken. Geol. Bl. NO-Bayern 21, 65-83

URLICHS, M. (1977): The Lower Jurassic in Southwestern Germany. Stuttgarter Beitr. Naturkunde 24, 1-141

USDOWSKI, H.-E. (1967): Die Genese von Dolomit in Sedimenten. Springer-Verlag, Berlin

VANDENBROUCKE, M., ALBRECHT, P., DURAND, B. (1976): Geochemical studies on the organic matter from the Douala Basin (Cameroon). III. Comparison with the Early Toarcian shales. Paris Basin, France. Geochim. Cosmochim. Acta 40, 1241-1249

VEIZER, J. (1977a): Diagenesis of pre-Quaternary carbonates as indicated by trend studies. J. Sediment. Petrol. 47, 565-581

VEIZER, J. (1977b): Geochemistry of lithographic limestones and dark marls from the Jurassic of Southern Germany. N. Jb. Geol. Paläont. Abh. 153, 129-146

VEIZER, J., HOEFS, J. (1976): The nature of O-18/O-16 and C-13/C-12 secular trends in sedimentary carbonate rocks. Geochim. Cosmochim. Acta 40, 1387-1395

VEIZER, J., HOLSER, W.T., WILGUS, Ch.K. (1980): Correlation of 13-C/12-C and 34-S/32-S secular variations. Geochim. Cosmochim. Acta 44, 579-587

VINOGRADOV, A.P., GALIMOV, E.M. (1970): Carbon isotopes and the origin of petroleum.
Geochem. Int. 7, 217-235

VINOT-BERTOUILLE, A.-C., DUPLESSY, J.-C. (1973): Individual isotopic fractionation of carbon and oxygen in benthic foraminifera.
Earth Planet. Sci. Lett. 18, 247-257

VLEET, E.S. VAN, QUINN, J.G. (1979): Early diagenesis of fatty acids and isoprenoid alcohols in estuarine and coastal sediments.
Geochim. Cosmochim. Acta 43, 289-303

VOGEL, J.C. (1959): Über den Isotopengehalt des Kohlenstoffs in Süßwasser-Kalkablagerungen.
Geochim. Cosmochim. Acta 16, 236-242

VOGEL, J.G., GROOTES, P.M., MOOK, W.G. (1970): Isotopic fractionation between gaseous and dissolved carbon dioxide.
Z. Physik 230, 225-238

VREDENBURGH, L.D., CHENNEY, E.S. (1971): Sulfur and carbon isotopic investigation of petroleum, Wind River Basin, Wyoming.
Am. Ass. Petr. Geol. Bull. 55, 1954-1975

WALTERS, L.J.JR., CLAYPOOL, G.E., CHOQUETTE, P.W. (1972): Reaction rates and δO-18 variation for the carbonate-phosphoric acid preparation method.
Geochim. Cosmochim. Acta 36, 129-140

WALZEBUCK, J.P. (1982): Bedding types of the Toarcian black shales in NW-Greece, in: EINSELE & SEILACHER (eds): Cyclic and event stratification.
Springer-Verlag, Berlin, S. 512-525

WASSOJEWITSCH, N.B., KORTSCHAGINA, J.I., LOPATIN, N.W., TSCHERNYSCHEW, W.W., TSCHERNIKOW, K.A. (1969): Die Hauptphase der Erdölbildung.
Z. Angew. Geol. 15, 611-621

WEBER, J.N. (1964): Oxygen isotope fractionation between coexisting calcite and dolomite.
Science 145, 1303-1305

WEBER, J.N. (1967): Possible changes in the isotopic composition of the oceanic and atmospheric carbon reservoir over geologic time.
Geochim. Cosmochim. Acta 31, 2343-2351

WEBER, J.N. (1968): Fractionation of the stable isotopes of carbon and oxygen in calcareous marine invertebrates - the asteroidea, ophiuroidea and crinoidia.
Geochim. Cosmochim. Acta 32, 33-70

WEBER, J.N., BERGENBACK, R.E., WILLIAMS, E.G., KEITH, M.L. (1965): Reconstruction of depositional environments in the Pennsylvanian Vanport Basin by carbon isotope ratios.
J. Sediment. Petrol. 35, 36-48

WEBER, J.N., SMITH, F.G. (1961): Rapid determination of calcite-dolomite ratios in sedimentary rocks.
J. Sediment. Petrol. 31, 130-131

WEBER, J.N., WOODHEAD, P.M.J. (1970): Carbon and oxygen isotope fractionation in the skeletal carbonate of reef-building corals.
Chem. Geol. 6, 93-117

WEBER, J.N., WOODHEAD, P.M.J. (1971): Diurnal variations in the isotopic composition of dissolved inorganic carbon in seawater from coral reef environments.
Geochim. Cosmochim. Acta 35, 891-902

WEEKS, L.G. (ed) (1958): Habitat of oil. AAPG, Tulsa, Oklahoma, USA

WEITSCHAT, W. (1973): Stratigraphie und Ammoniten des höheren Untertoarciums (oberer Lias ε) von NW-Deutschland.
Geol. Jb. A 8, 3-81

WELTE, D.H. (1966): Kohlenwasserstoffgenese in Sedimentgesteinen: Untersuchungen über den thermischen Abbau von Kerogen unter besonderer Berücksichtigung der n-Paraffinbildung.
Geol. Rdsch. 55, 131-144

WELTE, D.H. (1974): Recent advances in organic geochemistry of humic substances and kerogen. - A review, in: TISSOT & BIENNER (eds): Adv. Org. Geochem. 1973, Editions Technip, Paris, pp. 3-14

WELTE, D.H., HAGEMANN, H.W., HOLLERBACH, A., LEYTHAEUSER,D., STAHL, W.J. (1975a): Correlation between petroleum and source rock.
Proc. 9th. World Petr. Congr. 2, 179-191

WELTE, D.H., KALKREUTH, W., HOEFS, J. (1975b): Age trend in carbon-isotopic composition in Paleozoic sediments.
Naturwiss. 62, 482-483

WELTE, D.H., WAPLES, D. (1973): Über die Bevorzugung geradzahliger n-Alkane in Sedimentgesteinen.
Naturwiss. 60, 516-517

WENDT, I. (1968): Fractionation of carbon isotopes and its temperature dependence in the system CO_2-gas - CO_2 in solution and HCO_3^--CO_2 in solution.
Earth Planet. Sci. Lett. 4, 64-68

WENDT, I. (1971): Carbon and oxygen isotope exchange between HCO_3^- in saline solution and solid $CaCO_3$.
Earth Planet. Sci. Lett. 12, 439-442

WERSHAW, R.L., FRIEDMAN, I., HELLER, J.S., FRANK, P.A. (1970): Hydrogen isotopic fractionation of water passing through trees, in: HOBSON & SPEERS (eds): Adv. Org. Geochem. 1966. Pergamon Press, Oxford, pp. 55-67

WEST, S.S. (1945): The relative abundance of the carbon isotopes in petroleum.
Geophysics 10, 406-420

WHELAN III, T., ROBERTS, H.H. (1973): Carbon isotope composition of diagenetic carbonate nodules from freshwater swamp sediments.
J. Sediment. Petrol. 43, 54-58

WHELAN, T., SACKETT, W.M., BENEDICT, C.R. (1973): Enzymatic fractionation of carbon isotopes by phosphoenolpyruvate carboxylase from C_4 plants.
Plant. Physiol. 51, 1051-1054

WICKMAN, F.E. (1952): Variations in the relative abundance of the carbon isotopes in plants.
Geochim. Cosmochim. Acta 2, 243-254

WICKMAN, F.E. (1953): Wird das Häufigkeitsverhältnis der Kohlenstoffisotope bei der Inkohlung verändert?
Geochim. Cosmochim. Acta 3, 244-252

WICKMAN, F.E. (1956): The cycle of carbon and the stable carbon isotopes.
Geochim. Cosmochim. Acta 9, 136-153

WILLE, W. (1980): Zur Palynologie des Lias epsilon, in: Untersuchungen zur Genese des Posidonienschiefers (Unter-Toarcium) in Südwest-Deutschland.
Unveröffentlichter Bericht.Inst. f. Geol. u. Paläont., Tübingen

WILLE, W., GOCHT, H. (1979): Dinoflagellaten aus dem Lias Südwestdeutschlands.
N. Jb. Geol. Paläont. Abh. 158, 221-258

WILLIAMS, P.M. (1968): Stable carbon isotopes in the dissolved organic matter of the sea.
Nature 219, 152-153

WILLIAMS, J.A. (1974): Characterization of oil types in Williston Basin.
Am. Ass. Petr. Geol. Bull. 58, 1243-1252

WILLIAMS, P.M., GORDON, L.I. (1970): Carbon-13:carbon-12 ratios in dissolved and particulate organic matter in the sea.
Deep-Sea Res. 17, 19-27

WILLIAMS, D.F., SOMMER II, M.A., BENDER, M.L. (1977): Carbon isotopic compositions of recent planktonic foraminifera of the Indian Ocean.
Earth Planet. Sci. Lett. 36, 391-403

WILLIAMS, D.F., THUNELL, R.C. (1979): Faunal and oxygen isotope evidence for surface water salinity changes during sapropel formation in the eastern Mediterranean.
Sediment. Geol. 23, 81-93

WILSON, A.T., GRINSTED , M.J. (1975): Palaeotemperatures from tree rings and the D/H ratio of cellulose as biochemical thermometer.
Nature 257, 387-388

WILSON, A.T., GRINSTED, M.J. (1977): The D/H ratio of cellulose as a biochemical thermometer: A comment on "Climatic implications of the D/H ratio of hydrogen in C-H groups in tree cellulose" by S. EPSTEIN and C.J. YAPP.
Earth Planet. Sci. Lett. 36, 246-248

WOESE, C.R. (1981): Archäbakterien - Zeugen aus der Urzeit des Lebens.
Spektrum d. Wissensch. 8/81

WONG, W.W., BENEDICT, C.R., KOHEL, R.J. (1978): The enzymatic fractionation of $^{12}CO_2$-$^{13}CO_2$ by ribulose-1,5-biphosphate carboxylase.
Plant. Physiol. Suppl. 61, 109 (Abstr.)

WONG, W.W., SACKETT, W.M. (1978): Fractionation of stable carbon isotopes by marine phytoplankton.
Geochim. Cosmochim. Acta 42, 1809-1815

WOODWELL, G.M. (1978): Das Kohlendioxid-Problem.
Spektrum d. Wissensch., Erst-Edition

WOOLNOUGH, W.G. (1937): Sedimentation in barred basins, and source rocks of oil.
Am. Ass. Petr. Geol. Bull. 21, 1101-1157

WUNNENBERG, C. (1950): Zur Ausbildung des Posidonienschiefers in der Umgebung von Braunschweig mit besonderer Berücksichtigung der Fossilisation.
N. Jb. Geol. Paläont.Mh. 1950, 146-182

YEH, H.-W., EPSTEIN, S. (1976): D/H ratios of some crude oils.
Geol. Soc. Am. Abstr. Programs 8, 1178

YEN, T.F., CHILINGARIAN, G.V. (eds) (1976): Oil shale.
Elsevier, Amsterdam

YOUNG, A., GALLEY, J.E. (eds) (1965): Fluids in subsurface environments.
Am. Ass. Petr. Geol. Memoir 4

YOUNGBLOOD, W.W., BLUMER, M., GUILLARD, R.L., FIORE, F. (1971): Saturated and unsaturated hydrocarbons in marine benthic algae.
Mar. Biol. 8, 190-201

ZIEGLER, P.A. (1977): Geology and hydrocarbon provinces of the North Sea.
Geo Journal 1, 7-32

ZOBELL, C.E. (1964): Geochemical aspects of the microbial modification of carbon compounds, in: COLOMBO & HOBSON (eds): Adv. Org. Geochem. 1962, Pergamon Press, Oxford, pp. 339-356

LEBENSLAUF

Ich wurde am 11. Juni 1948 in Mittenwald/Karw. als Sohn des Paul Küspert und seiner Ehefrau Alice Küspert, geb. Bayer geboren. Von 1954-58 besuchte ich die Volksschule in Mittenwald und in Obergries b. Lenggries, anschließend die Oberrealschule in Bad Tölz und ab 1960 das math.-naturwissenschaftliche Gymnasium in Überlingen/Bodensee. 1966 legte ich dort die Reifeprüfung ab.

Im Wintersemester 1966/67 studierte ich Physik an der Universität Freiburg, von 1967-71 Volkswirtschaft an der Universität Tübingen (Zwischenprüfung 1969). Im Folgenden war ich für ein Jahr als kaufmännischer Angestellter im Baugewerbe tätig.

1972 nahm ich an der Universität Tübingen das Studium der Geologie auf und beendete es im August 1977 mit der Diplomprüfung (Vorprüfung 1974). Danach arbeitete ich bis Ende 1979 im Rahmen eines Ölschiefer-Forschungsprogramms der Universität Tübingen als wissenschaftlicher Angestellter an der Abt. Geochemie des Mineralogisch-Petrographischen Instituts (Prof. Friedrichsen). Die vorliegende Dissertation habe ich im Sommer 1977 begonnen und Ende 1982 abgeschlossen.

Meine akademischen Lehrer waren in Geologie und Paläontologie die Herren Professoren und Doktoren: K.-D. Balke, G. Einsele, W. Ernst, R. German, H. Gocht, Ch. Hemleben, D. Herm, J. Kullmann, W. Lodemann, J. Loeschke, S. Müller, J. Neugebauer, R. Schönenberg, D. Schumann, A. Seilacher, E. Vees, J. Wendt, F. Westphal, J. Wiedmann,
in Mineralogie und Geochemie: J. Arndt, W. Bayh, W.v.Engelhardt, H. Friedrichsen, St. Hoernes, F. Lippmann, H. Pichler, H. Schock, D. Stöffler, W. Weiskirchner,
in Geophysik: K. Strobach,
in Chemie: E. Bayer, E. Lindner,
in Physik: F. Gönnenwein, H. Krüger.